مبادئ الكيمياء الضوئية



أ.د. محمد مجدي واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم
جامعة الأزهر

دار النشر للجامعات

مبادئ

الكيمياء الضوئية

بطاقة فهرسة
فهرسة أثناء النشر إعداد الهيئة العامة لدار الكتب والوثائق القومية
إدارة الشئون الفنية

واصل، محمد مجدي
مبادئ الكيمياء الضوئية / أ.د. محمد مجدي واصل – ط1– القاهرة:
دار النشر للجامعات، 2009.
160ص، 24 سم
تدمك 1 259 316 977
1- الكيمياء الضوئية
أ- العنوان
541.35

سنة الإصدار: 1430هـ - 2009م
حقوق الطبع: محفوظة للناشر
الناشر: دار النشر للجامعات
رقم الإيداع: 2771/ 2008م
الترقيم الدولي: I.S.B.N: 977 – 316 – 259 - 1
الكود: 2/ 206


دار النشر للجامعات
ص.ب (130 محمد فريد) القاهرة 11518
ت: 26347976 – 26321753 ف: 26440094
E-mail: darannshr@link.net

مبادئ
الكيمياء الضوئية

أ.د. محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم

جامعة الأزهر

بِسۡمِ ٱللَّهِ ٱلرَّحۡمَٰنِ ٱلرَّحِيمِ

الإهـــداء

إلى روح أبي وأمي .....

إلى زوجتي وأولادي .....

إلى أحفادي .....

(نور الدين ، ومحمد ، وجنى ، وحنين ، وروان)

إلى كل الباحثين والدارسين ....

في مصر والعالم العربي ....

أ . د . محمد مجدي واصل

المقدمـــــة

تطلق تسمية التفاعلات الكيميائية الضوئية على التفاعلات التي تجرى تحت تأثير ضوئي، وبعبارة أدق فإن التفاعلات الكيميائية الضوئية هي جميع التفاعلات التي تصل إليها الطاقة اللازمة لإجرائها أو إثارتها، فتــدخل إلـــى وسط التفاعل على شكل اهتزازات كهربائية مغناطيــسية كالــضوء المرئـــي والأشعة فوق البنفسجية، أو نادرًا مـــا تـــستخدم الأشـــعة تحـــت الحمـــراء وهذه التفاعلات يمكن أن تتحقــق فـــي الغـــازات أو الـــسوائل أو الأجـــسام الصلبة على حد سواء .

والتفاعلات الكيميائية الضوئية متنوعة جدًّا إذ تنتمي إليهـــا تفـــاعلات التمثيل الضوئي للكربوهيدرات والتي تقوم بها النباتات تحـــت تـــأثير أشـــعة الشمس كما تدخل في عِدَادِها التفاعلات التي تستند إليهـــا عمليـــة التـــصوير الضوئي والظواهر الضيائية وضوء الألوان وغيرها .

وتختلف التفاعلات الكيميائية الضوئية من حيث الطبيعة الكيميائيـــة إذ يمكن أن تحدث تحت تأثير الضوء مثل تفاعلات التحليق للفوسفجين وكلوريد الهيدروجين وتفكيك فوق أكسيد الهيدروجين والأكسدة وغيرها .

ويتلخص التأثير الكيميائي الضوئي للضوء في أن ذرات أو جزيئـــات المادة المتفاعلة تُثار عند امتصاصها كميات ضوئية، أي إن طاقتها الداخليـــة

تزداد، وخاصة ذلك الشكل منها الذي يؤثر على سير التفاعل المطلوب أو يسبب ذلك في بعض الحالات تفكك الجزيئات .

ونجد أن أهم التفاعلات الكيميائية الضوئية هي بلا شك تفاعلات التمثيل الضوئي التي تجرى في النباتات . ولقد أثبت العلماء أن تخليق الكربوهيدرات من غاز الكربون والماء يتم في النباتات على حساب الطاقة الشمسية التي تمتصها وأن قانون الحفز للطاقة ينطبق تمامًا على هذه العملية .

ولا تقتصر أبدًا أهمية التفاعلات الكيميائية الضوئية على أنواع التفاعلات التي ذكرناها فهناك عدد من التفاعلات الكيميائية الضوئية تستخدم في الصناعات الكيميائية، وأهم قضية في المستقبل هي إمكانية التطبيق التكنيكي للتفاعلات الكيميائية الضوئية في صناعة الطاقة بغية الاستفادة من كافة الأشعة الشمسية .

ومما لا شك فيه أن المكتبة العربية تفتقد إلى هذا الموضوع وهو الكيمياء الضوئية وهذا ما شجعنا على القيام بهذا العمل بغية سد هذا العجز في المكتبة العربية .

ويحتوي الكتاب على عدة أبواب وهي : " مبادئ الكيمياء الضوئية – منحنيات الطاقة الكامنة – الكيمياء الضوئية التجريبية – تفاعلات الكيمياء الضوئية لبعض المركبات – مراجعة عامة للكيمياء الضوئية – أمثلة محلولة في الكيمياء الضوئية – أسئلة عامة في الكيمياء الضوئية " .

بالإضافة إلى قائمة كبيرة للمصطلحات العلمية الخاصة بهذا المجال وكـذلك مجموعة كبيرة من التدريبات سواء الأمثلة المحلولة أو الأسئلة.

وأسأل الله العلي القدير رب العرش العظيم أن يوفقنا إلى ما فيه الخير دائمًا، وأتمنى أن أكون قد وفِّقت في وضع هذا العلم بصورة نرضى عنها وأن ينتفع به طلابنا الدارسين له والباحثين فيه .

والله ولي التوفيق ..

أ.د. محمد مجدي واصل

الباب الأول

مبادئ الكيمياء الضوئية

الكيمياء الضوئية Photochemistry :

علمنا من قبل أن التفاعلات الحرارية تحصل على طاقات التنشيط نتيجة التصادم العشوائي المتتابع بين الجزيئات. وهذه التفاعلات تحدث فقط عندما يصاحبها نقصٌ في الطاقة الحرَّة (Free energy) ، أي إن هذه التفاعلات تعتبر تلقائية (spontaneous reactions).

وأمَّا التفاعلات غير التلقائية (non-spontaneous reactions)، فهي التي تصاحبها زيادة في الطاقة الحرَّة ، فلا تحدث بالتنشيط الحراري فقط.

وهناك طريقةٌ أخرى لاكتساب الجزيئات المتفاعلة لطاقة التنشيط، وذلك نتيجة امتصاصها لفوتونات الضوء أي امتصاصها طاقة كهرومغناطيسية في المناطق فوق البنفسجية أو المرئية من الطيف، ويطلق على هذه التفاعلات: االتفاعلات الكيميائية الضوئية.

ونجد أنه يمكن للضوء الممتص أن يؤثر في سرعة التفاعل الكيميائي إلى حدٍّ كبير بحيث يؤدي إلى التغير الكيميائي تحت ظروف مواتية لا يوفرها التنشيط الحراري، إضافة إلى ذلك فإن الضوء يستخدم في إحداث التغيرات الكيميائية للتفاعلات غير التلقائية .

وبينما يكون سلوك الضوء في التفاعلات التلقائية كمحفز فقط لإحداث التغير الكيميائي، فإن سلوكه في التفاعلات غير التلقائية ينحصر في تغيير الطاقة الحرة للمواد المتفاعلة حتى يصبح التغير في الطاقة الحرة (ΔG) للتفاعل كمية سالبة.

ومن الأمثلة على ذلك تحضير الأوزون (O_3) من الأوكسجين وتفكك الأمونيا، وعملية التمثيل الضوئي في النباتات، وفيها يتحد الماء مع ثنائي أوكسيد الكربون (CO_2) بفعل ضوء الشمس ومساعدة المادة الخضراء (الكلوروفيل)، لتكوين مواد كربوهيدراتية وأوكسجين.

وهذه العملية غير تلقائية ولذا فعند حجب الضوء عنها تنعكس هذه العملية وتبدأ عملية تلقائية وهي أكسدة المواد الكربوهيدراتية إلى ماء وثنائي أوكسيد الكربون مع تحرير الطاقة المتجمعة من أشعة الشمس.

ولقد بدأ ازدهار علم الأطياف للأشعة فوق البنفسجية عند منتصف القرن التاسع عشر حين أثبت العالم لامبرت (Lambert) بأن لامتصاص الضوء ذي الطول الموجي الواحد (ضوء مونوكروماتي) أي ضوء وحيد اللون (Monochromatic light) علاقة أسية مع سمك الوسط الماص للضوء، كما يتضح في المعادلة (1)

$$I = I_o\ e^{-ax} \qquad (1)$$

حيث I_O تمثل شدة الضوء الساقط. I تمثل شدة الضوء الخارج من مسافة تبعد (x) سم من منطقة سقوطه. و x هو سمك الوسط الماص للضوء.

(a) هو ثابت خاص بالمادة الماصة والطول الموجي للضوء الممتص ويعرف بمعامل الامتصاص (absorption coefficient).

وبعد فترة زمنية قصيرة وجد العالم بير (Beer)، نتيجة الدراسات التي أجراها على المحاليل، أن شدة حزمة من ضوء مونوكروماتي تتناقص أسيًا كلما زاد تركيز المادة الماصة للضوء، كما في المعادلة التالية:

$$I = I_o e^{-\bar{a} c} \qquad (2)$$

حيث (c) تمثل تركيز المادة الماصة للضوء.

و $\bar{a}$ ثابت.

وبضم المعادلتين (1) و (2) يُتَحصل على قانون لامبرت – بيير، كما بالمعادلة التالية :

$$I = I_o e^{-E cx} \qquad (3)$$

تمثل هنا (c) تركيز المادة الماصة للضوء بوحدات المول/لتر.

(E) معامل الامتصاص المولاري (Molar absorption coefficient) (لتر/مول – سم) للجزيئة لطول موجي معين. وبالإمكان كتابة المعادلة (3) كما يلي :

$$106 \frac{I_o}{I} = E cx = A \qquad (4)$$

حيث A تعرف بالممتصية (absorbance).

ويمكن معرفة مقدار الضوء الممتص، I_a ، من قبل المحاليل أو الغازات، وذلك من معرفة شدة الضوء الساقط، I_o ، وشدة الضوء الخارج ، I، حيث :

$$I_a = I_o (1 - e^{-Ecx}) \qquad (5)$$

تبين مما سبق أن التغيرات الكيميائية الضوئية تحدث نتيجةً لامتصاص الجزئيات المتفاعلة لطاقة فوتونات الضوء. ويؤدي هذا الامتصاص في الحقيقة إلى انتقال إلكتروني من مستوى طاقة (E_1) إلى مستوى طاقة أعلى (E_2).

وبذلك تنتج جزيئة مهيجة إلكترونيًـــا (Electronically Excited Molecule) .
تتناسب الطاقة التي اكتسبتها الجزيئة والبالغة $\Delta E = E_2 - E_1$، طرديـــــــًا مع تردد الضوء الممتص وعكسيًّا مع طوله الموجي كما في المعادلة (6).

$$\Delta E = h\,\gamma = hc/\lambda \qquad (6)$$

حيث ΔE طاقة الجزيئة الواحدة بوحدات الجول.

h هو ثابت بلانك (6.62×10^{-34} جول ثانيـــــــة)، γ تردد الـضوء الممتص (ثـــــا $^{-1}$).

λ هو الطول الموجي للضوء (نانومتر nm).
(c) هـــــو سرعة الضـــــوء (3.00×10^{8} متر/ ثا).
ويعبر عن موقع الامتصاص في الأطياف الإلكترونية بـــالطول المـــوجي للضوء الممتص، أو بالعدد الموجي $(\bar{\gamma})$ والذي يساوي $\frac{1}{\lambda}$.
ووجد أن المول الواحد من الفوتونات يحتـــوي علـــى عـــدد أفوجـــادرو (6.02×10^{23}) من الفوتونات، ويطلب على طاقة المول الواحد مـــن الفوتونـــات بالإينشتاين (Eienstein).

أي إن الإينشتاين الواحد يساوي مجموع الطاقـــة التـــي يكتـــسبها عـــدد أفوجادرو من الجزيئات عند امتصاص كل جزيئة فيه لفوتون واحد من الأشعة وبما أن المعادلة (6) تعطي مقدار الطاقة التي اكتسبتها جزيئة واحدة نتيجة امتـــصاصها لفوتون واحد من الإشعاع.

لذا فإن مقدار الطاقة في الإينشتاين الواحد من الإشعاع يساوي:

$$E = Nch/\lambda \qquad (7)$$

حيث E تمثل طاقة الإينشتاين الواحد.

و(N) عدد أفوجادرو.

ومن قيمة الطول الموجي (λ) للضوء المستخدم يمكن الحصول على طاقة الإينشتاين الواحد لذلك الضوء.

إن مقدار الطاقة الممتصة لإينشتاين واحد من ضوء طول موجته يساوي 500nm تقدر بـــ 238 كيلو جول/مول. بينما يكافيء امتصاص إينشتاين واحد من ضوء طول موجته 300nm إلى 395.8 كيلو جول/مول.

ومما تمتاز به التفاعلات الكيميائية الضوئية أنها على درجة عاليـــة مـــن الانتقائية (selectivity). وترجع هذه الانتقائية العالية إلى طبيعة امتصاص الضوء التي تسمح بتجهيز الطاقة إلى روابط معينة في جزيء أو جزيئات معينة بوجـــود جزيئات أخرى لا تمتص الضوء.

وهذا يعني أنه بالإمكان إثارة رابطة معينة أو مجموعة معينة في جزيئة، وذلك باختيار تردد ملائم من الضوء أو إمكان إثارة جزيئات معينـــة، كجزيئـــات المذاب، بحيث تكون ماصة للضوء بوجود جزيئات أخرى، كجزيئات المذيب، التي لا تمتص الضوء في تلك المنطقة من الطيف.

ومن النواحي الأخرى التي تختلف فيها التفاعلات الكيميائية الضوئية عن التفاعلات الحرارية، هي أن سرعة التفاعلات الأخيرة تعتمد على درجـــة حـــرارة التفاعل، بينما تعتمد سرعة التفاعلات الكيميائية الضوئية على شدة الضوء (عـــدد الفوتونات / سم ^{2} – ثـــا) المستخدم.

كما أن الزيادة الملاحظة أحياناً في سرعة التفاعل الكيميـــائي الـــضوئي بازدياد درجة الحرارة هي في الحقيقة ناتجة عن تأثير درجة الحرارة على ســـرعة تفاعلات حرارية تلي عملية التنشيط الضوئي.

القانون الأول والثاني في الكيمياء الضوئية:

First and Second Law of Photochemistry

أولاً : القانون الأول في الكيمياء الضوئية :

وينص القانون الأول الذي صيغ نتيجة أبحاث كلٍّ من العالمين جروثوس (Grothus)، ودريبر (Draper)، على أن الضوء الممتص من قبل الجزيئة فقـط يمكن أن يؤثر في إحداث التغير الكيميائي الضوئي في تلك الجزيئة.

والسؤال الذي يمكن أن يطرح الآن هو: هل كل الضوء الممتص من قبل الجزيئة، في جميع التفاعلات الكيميائية الضوئية، سوف يؤدي إلى تغير كيميـائي؟ الجواب على ذلك هو بالنفي.

وهذا يرجع إلى أن جزء من الضوء الممتص يمكن أن يؤدي إلى حدوث التغير الكيميائي، بينما الجزء الآخر منه يتبدد على هيئة إشعاع ضوئي أو حرارة، كما سيتضح ذلك فيما بعد.

ثانيًا : القانون الثانى في الكيمياء الضوئية:

ويطلـق عليه أحيانًا بقانون شتارك–اينـشتاين Stark–Einestein أو قانـون إينشتاين للتكافـؤ الكيميـائي الـضوئي (Eiestein law of photochemical equivalent) على أن كل فوتون من الضوء الممتص يـؤدي إلى تهيج جزيئة واحدة فقط في العملية الأولية من التفاعل الكيميائي، كما هو مبين في المعادلة التالية :

$$A + h\gamma \longrightarrow A^* \qquad (8)$$

حيث A_o هي جزيئة مهيجة لامتصاصها فوتون واحد من الضـوء $(h\ \ \gamma)$.

وهناك استثناء لهذا القانون وهو امتصاص فوتونين من قبل جزيئة واحدة في حالة

استخدام ضوء ذا شدة عاليةٍ جدًا مثل أشعة ليزر :

$$A + 2h\gamma \longrightarrow A^{**} \qquad (9)$$

العمليات الكيميائية الضوئية Photochemical Processes:

يمكن تقسيم العمليات التي تحدث خلال تفاعل كيميائي ضوئي إلى مجموعتين :

أولاً : العمليات الأولية Primary processes:

تشمل عملية الامتصاص التي تؤدي إلى الحالة المهيجة إلكترونيًا والعمليات التي تتضمن هذه الحالة المهيجة إلكترونيًا، مثل عمليات تبديد طاقة التهيج أو عمليات التحول الكيميائي للجزيئة المهيجة، وتنتهي باختفاء الجزيئة أو تحولها إلى حالةٍ غير فعالة.

ثانيًا : العمليات الثانوية (Secondary processes) :

تشمل هذه العمليات التفاعلات الحرارية لمختلف الفصائل الكيميائية، كالجذور الحرة أو المركبات غير المستقرة، الناتجة من العمليات الأولية.

منتوج الكم Quantum Yield :

استنادًا إلى القانون الثاني في الكيمياء الضوئية يجب أن تكون النسبة بين الجزيئات المتفاعلة إلى عدد الفوتونات الممتصة 1:1 ، أي اختفاء جزيئة متفاعلة واحدة، أو تكون جزيئة واحدة من الناتج، لكل فوتون ممتص.

ولقد طُبق هذا القانون على تفاعلات عديدة فأظهرت النتائج وجود عدد قليل من المركبات الكيميائية التي يؤدي امتصاص الفوتون الواحد فيها إلى تفاعل

جزيء واحد لإعطاء جزيء واحد فقط من ناتج التفاعل.

بينما أظهرت نتائج التفاعلات الكيميائية الضوئية الأخرى حدوث تفاعل أكثر من جزيئة واحدة لكل فوتون ممتص (بسبب تحفيز الجزيء النشط)، أو الجذور الناتجة، لسلسلة من التفاعلات الحرارية للمواد المتفاعلة.

ويمكن ذلك في تفاعل أقل من جزيء واحد لكل فوتون ممتص، بسبب عمليات الأخمال والتفاعلات الحرارية التي تعيد قسمًا من الجزيئات المهيجة إلى حالتها الأساسية (Ground state).

وفي بعض التفاعلات الكيميائية الضوئية تكون عمليات الأخمال والتفاعلات الحرارية بكفاءة بحيث تؤدي إلى رجوع جميع الجزيئات المهيجة والجذور الحرة الناتجة منها إلى الحالة الأساسية (أي حالة المواد المتفاعلة).

يتضح مما تقدم بأن كفاءة التفاعلات الكيميائية الضوئية تختلف من تفاعلٍ لآخر اعتمادًا على المادة المتفاعلة والظروف التي تُجرَى فيها التفاعلات.

لذا ولأجل التعبير عن العلاقة بين عدد الجزيئات المتفاعلة (أو الناتجة) وعدد الفوتونات الممتصة في مدة زمنية معينة فقد أدخل المصطلح منتوج الكم أو كفاءة التفاعل الذي يرمز له بـ $\varnothing$.

ويعرف منتوج الكم ($\varnothing$) لأى تفاعل كيميائي بعدد الجزيئات المتفاعلة، أو المتكونة، لكل فوتون ممتص من الضوء المستخدم أي إن :

$$\varnothing = \frac{\text{عدد الجزيئات المتفاعلة (أو الناتجة) في وحدة زمنية معينة}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة في الزمن نفسه}} \quad (10)$$

أو

$$\varnothing = \frac{\text{عدد المولات المتفاعلة (أو الناتجة) في وحدة زمنية معينة}}{\text{عدد الأينشتاينات الممتصة في الزمن نفسه}} \quad (11)$$

ويمكن التعبير عن بسط ومقام المعادلة السابقة لسرعة التفاعل الكيميـــائي وسرعة امتصاص الضوء على التوالي، وعليه تصبح المعادلة السابقة كما يلي:

$$\varnothing = \frac{\text{سرعة التفاعـــل الكيميائـــــــــــــي}}{\text{سرعة امتصـــــــــاص الضـــــــوء}} \qquad (12)$$

وتتراوح قيمة $\varnothing$ من صفر إلى حوالي مليون في عملية اتحاد Cl_2 مـــع H_2 ضوئيـــــــــــاً.

وتكمن أهمية معرفة منتوج الكم لتفاعل كيميائي ضوئي في أنها تعطـــي معلومات عن العمليات التي يعانيها الجزء المنشط وتفيد في تعيين ميكانية التفاعل.

وتتبـــــــع بعض الطرق التحليلية لقياس عدد الجزيئـــات المتفاعلـــة أو المتكونة في مدة زمنيـــــــة معينـــــة. أما عدد الفوتونات الممتصة فـــي المـــدة الزمنية نفسها (أي شدة الضوء الممـــتص) فيقـــــــاس باســـتعمال اللأكتينـــوميتر (Actinometer).

وقد تقاس الشدة المطلقة للضوء المار في محلول مادة أو مواد باســـتعمال جهـــاز ثرموبايـــل (Thermopile) ويـــسمى الأكتينـــومتر عندئـــذ بالفيزيـــائي (Physical Actinometer).

أو يكون أكتينوميتر كيميائي، حيث يقدر بواسطته عدد الفوتونات الممتصة في فترة زمنية معينة، وذلك من تعيين مقدار التغير الحادث في تفاعل كيميائي آخر سبق.

مثـــــــــال :

شعت عينة من بخار الأسيتون باستخدام ضوء مونوكروماتي طول موجته 313nm فأدت إلى التفاعل الكيميائي الضوئي التالي:

$$(CH_3)_2\,CO + h\gamma \longrightarrow C_2H_6 + CO$$

فإذا علمت أن بخار الأسيتون يمتص 91.5% من الضوء الساقط وأن حجم خلية التفاعل 59 سم^3 والضغط الابتدائي 766.3 طورًا [(1) طور يساوي (133.322) نيوتن على المتر المربع] ودرجة الحرارة التي أجري فيها التفاعل 56.7° م وأن شدة (طاقة) الضوء الساقط هي 48.1×10^{-4} جولاً بالثانية. وبعد مرور (7) ساعات من التشعيع وجد أن ضغط خليط التفاعل قد أصبح 783.2 طور. احسب منتوج الكم.

الحــــــل :

لحساب منتوج الكم يجب معرفة عدد المولات المتفاعلة وعدد الإينشتاينات الممتصة. تحسب عدد المولات كما يلي:

الزيادة في الضغط = 783.2 − 766.3 = 16.9 تورًا وتمثل هذه الزيادة ضغط الأسيتون المتفاعل.

إذن عدد المولات المتفاعلة هي :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(16.9/760) \times (0.059)}{0.082 \times 329.86}$$

أما عدد الإينشتاينات الممتصة فيمكن معرفتها من معدل امتصاص الطاقة في فترة زمنية معينة وطاقة الإينشتاين، كما يلي :

طاقة الإينشتاين $E_{in} = \frac{hc}{\lambda} N$

$$E_{in} = \frac{(6.62\text{x}10^{-34}\ \text{JB})(3\text{x}10^{8}\ \text{ms}^{-1})(6.02\text{x}10^{23}\ \text{mol}^{-1})}{3.13 \times 10^{-7}}$$

$$E_{in} = 38.197 \times 10^{4}\ \text{J/ mole}$$

بما أن عدد الإينشتاينات الممتصة

$$= \frac{\text{معدل امتصاص الطاقة} \times \text{الزمن (ثانية)}}{\text{طاقة الإينشتاين}}$$

$$= \frac{(25200)(0.915)(48.1 \times 10^{-4})}{38.197 \times 10^{-4}}$$

$$= 2.9 \times 10^{-4}$$

∴ منتوج الكم $\varnothing$ يساوي

$$\varnothing = \frac{\text{عدد المولات المتفاعلة}}{\text{عدد الإينشتاينات الممتصة}}$$

$$= \frac{4.85x10^{-5}}{2.9 \times 10^{-4}} = 0.17$$

* * *

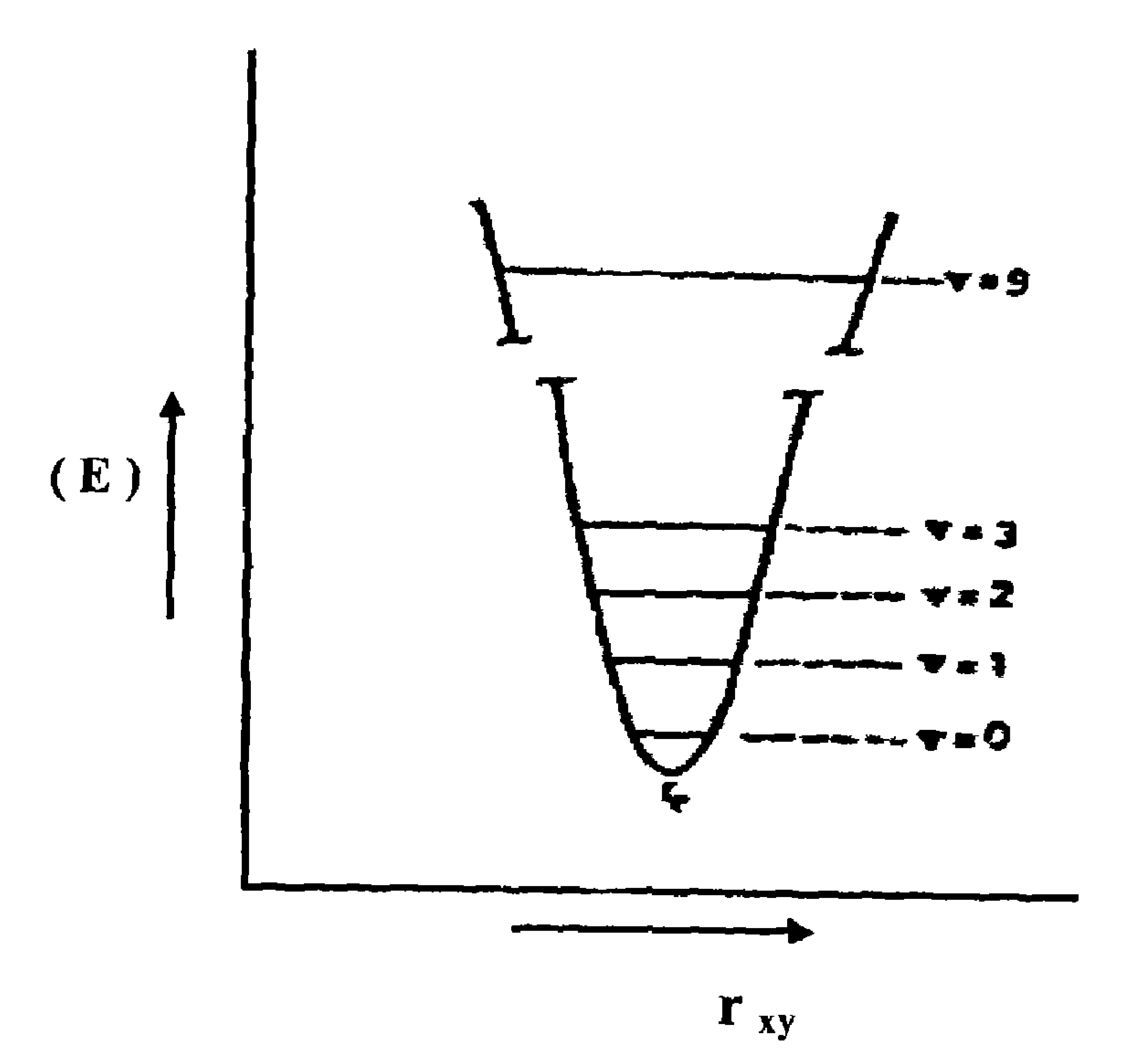
الباب الثاني

منحنيات الطاقة الكامنة

Potential Energy Curves

يعطي رسم الطاقة الكامنة لجزيء ثنائي الذرة (diatomic) (xy) مقابل المسافة (internuclear distance) بين النواتين (r_{xy}) منحنيًا يعرف بمنحنى الطاقة الكامنة.

فإذا افترض أن الحركة الاهتزازية (Vibrational motion) للنواتين كما هو الحال في مهتز توافقي (Harmonic oscillator) فإن منحنى الطاقة الكامنة يكون في مثل هذه الحالة، على هيئة منحنى قطع مكافئ (Parabola) كما في الشكل التالي :



مستويات الطاقة لجزيئة ثنائية الذرة (xy)، على اعتبارها مهتز توافقي

وتحسب الطاقة الكامنة (Potential Energy) في حالة المهتز التوافقي، بدلالة المسافة من المعادلة التالية :

$$P.E = \frac{1}{2}\, kr^2 \qquad (13)$$

حيث r هو $| r - r_e |$ أي إن التغير الحادث في المسافة بين النواتين عن قيمتها في حالة التوازن (r_e) و k ثابت القوة (Force Constant).

ولقد أظهر حل معادلة شرويدنجر أنـــه يمكن التعبير عن طاقـــة المهتـــز التوافقي بالمعادلة التالية :

$$E_V = h\,\gamma\,(V + \frac{1}{2}) \qquad (14)$$

حيث v عدد كم الاهتزاز (Vibrational Quantum No.) يأخذ أعدادًا صحيحة 0 ، 1 ، 2 .. إلخ.

γ تردد الاهتزاز للمهتز الكلاسيكي .

و h ثابت بلانك.

ويتضـــــــح من نتائج حل معادلـــة شـــرويدنجر للمهتـــز التـــوافقي أن مستويات الطاقة الاهتزازيـــــــة الواقعة فوق مستوى الاهتزاز تـــساوي صـــفرًا (Zero-vibrational level) وتبعد الواحدة منها عن الأخرى بمسافات متساوية.

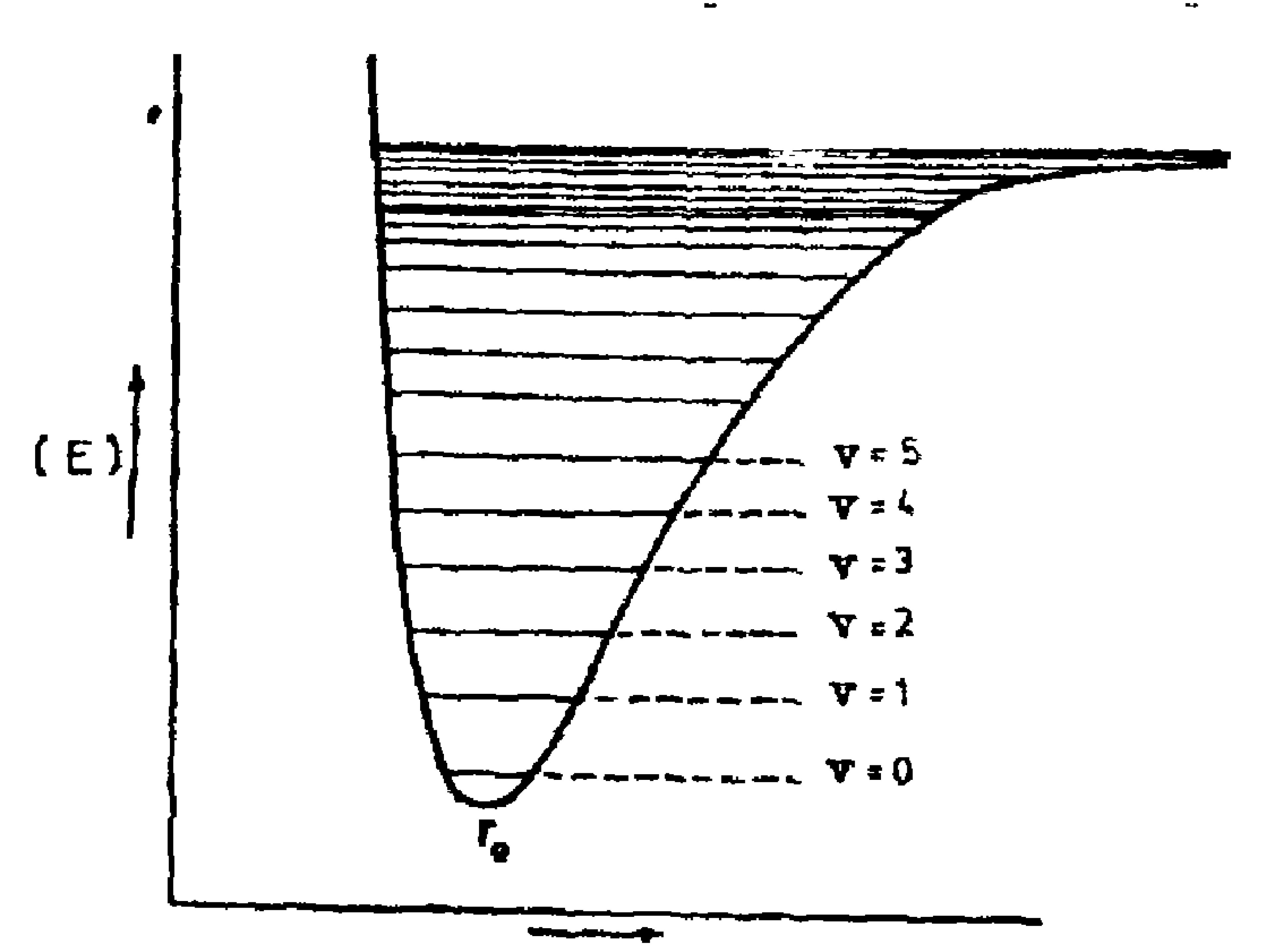
تقابل كل منها وحدة γ h ، كما في الشكل السابق. إن من مميزات المهتز التوافقي تزايد قوة الاسترجاع بصورة تدريجية ومنتظمة وغير محدودة بازدياد أو نقصان (r) عن (r_e) وكذلك يكون الحال بالنسبة للطاقة الكامنة كما تفرضه المعادلة (13).

حيث إن الجزيئة لا تهتز بصورة فعلية اهتزازًا توافقيًا عندما تكون قيمة (r) كبيرة جدًا أو صغيرة جدًا. وتكون الزيادة في الطاقة الكامنة عندئذ أكثر تدرجًا مما هي عليه في حالة المهتز التوافقي، كلما زادت (r).

ويرجع ذلك إلى أن الرابطة تضعف كلما زادت (r) عن (r_e) إلى أن تصل إلى حد تنعدم فيه قوة الاسترجاع وعندها تتحطم الرابطة.

ومن ناحية أخرى، فإن الطاقة الكامنة تزداد بسرعة حيث تتقلص (r) بسبب الزيادة المفاجئة في التنافر الكهربائي كلما تقربت النواتان الواحدة من الأخرى.

وبناء على ما تقدم فإنه من الأفضل اعتبار الحركة الاهتزازية للجزيئة (xy) كمهتز غير توافقي، ويمثل الشكل التالي منحنى طاقته الكامنة:



منحنى الطاقة الكامنة لمهتز غير توافقي

يمثل الخط العريض الأعلى في الشكل السابق طاقة تفكك الجزيئة. ويمكن ملاحظة ما يلي أيضًا من الشكل السابق.

أولاً : أن تشابه منحنى الطاقة الكامنة بالقرب من موقع التوازن لمنحنى الطاقة الكامنة للمهتز التوافقي.

ثانيًا : تقلص المسافات الفاصلة بين مستويات الاهتزاز كلما زادت قيمة v.

الأطياف الإلكترونية وقاعدة فرانك – كوندن

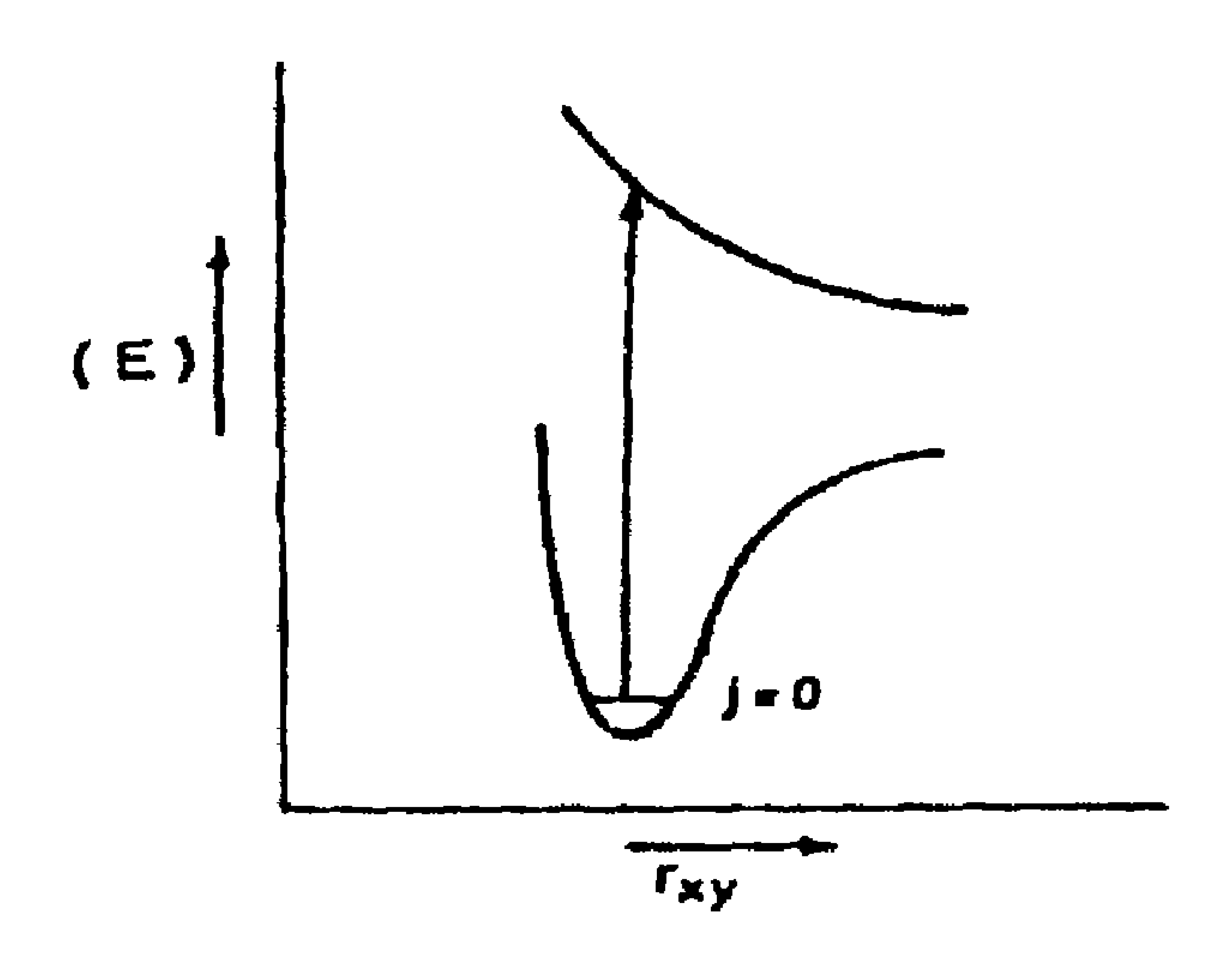
Electronic Spectra and Franck – Condon Principle

لكل مستوى طاقة إلكتروني عدد من مستويات الطاقة الاهتزازية، ولكل من المستويات الأخيرة عدد من مستويات الطاقة الدورانية. وتكون الطاقة اللازمة لحدوث الانتقال الإلكتروني أكبر من الطاقة اللازمة لحدوث الانتقالات الاهتزازية والدورانية؛ لذلك فالانتقالات بين المستويات الإلكترونية قد يصاحبها انتقالات بين مستويات الاهتزاز والدوران.

وحيث إن عملية الانتقال الإلكتروني تسبب اختلافًا في الترتيب الإلكتروني الكلى في حالة الأساس والحالة النشطة؛ لذا فقد يؤدي هذا الاختلاف إلى تغير في المسافة بين النواتين (r) في الرابطة التي تعاني تفاعلًا وبصورة عامة.

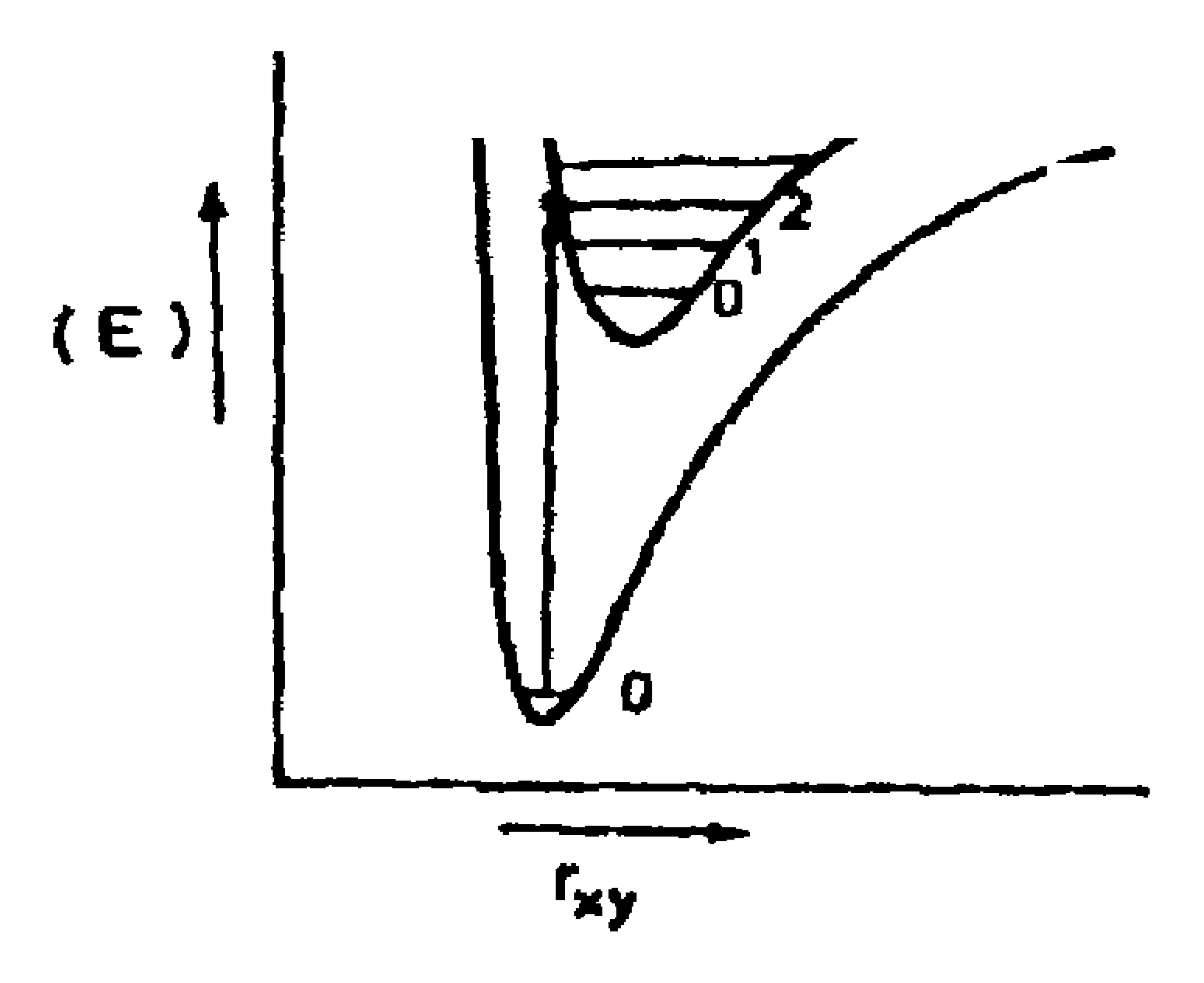
وبصورة عامة فإن (r'_e) في الحالة النشطة تكون أكبر من (r_e) في الحالة الأساس. ويرجع ذلك إلى وجود إلكترون في مدار مضاد للارتباط في الحالة النشطة التي تضعف فيها قوة الأنشطة ويقل استقرارها.

لذا فمستوى الطاقة الكامنة للحالة النشطة يقع فوق مستوى الطاقة الكامنة للحالة الأساس كما هو مبين في الشكل التالي:

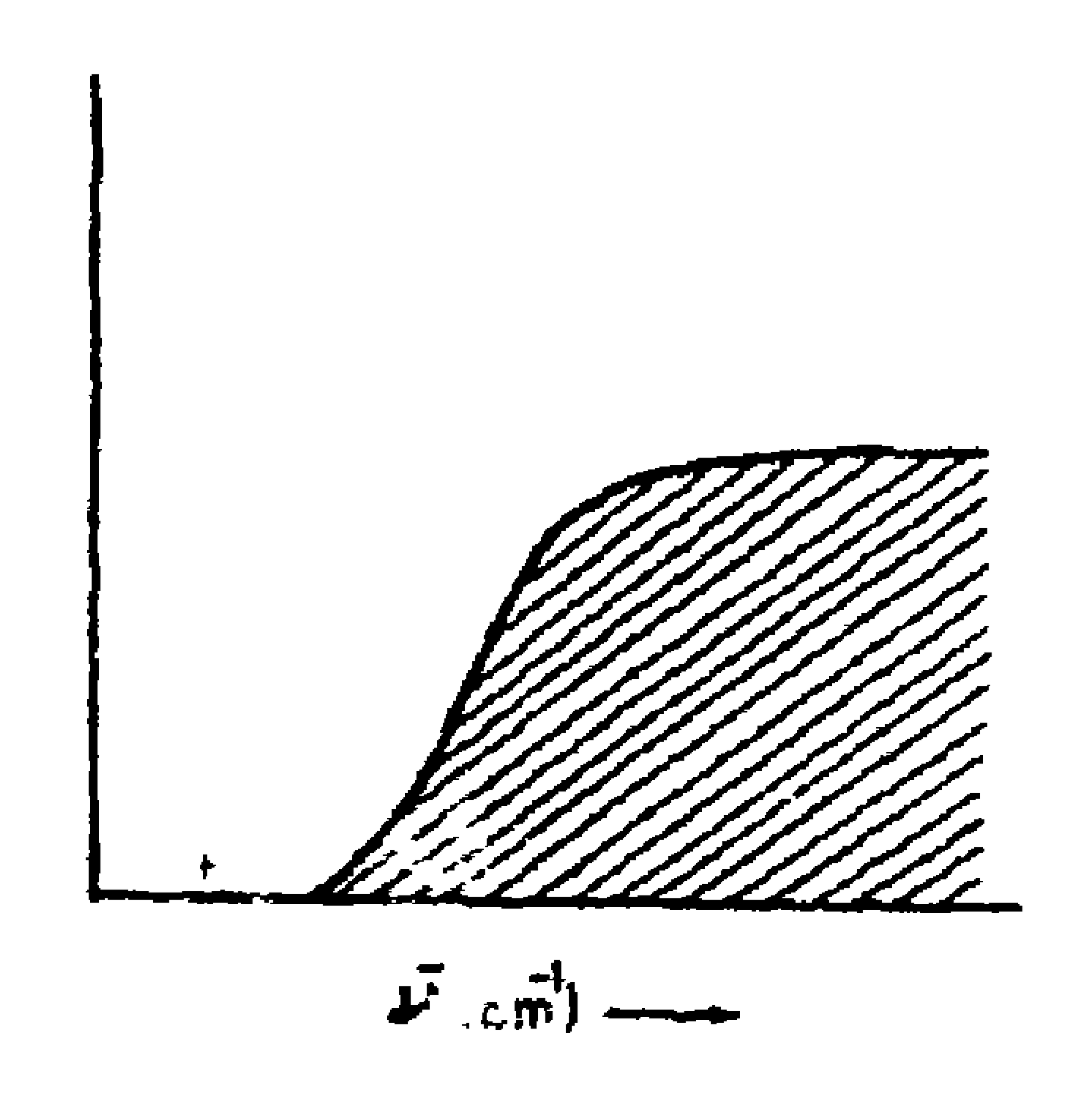


وهناك احتمالان للجزيئة في الحالة الإلكترونية النشطة، فإما أن تكون بترتيب إلكتروني مستقر ويتطلب هذا وجود منخفض في منحنى الطاقة الكامنة للحالة النشطة (الشكل السابق).

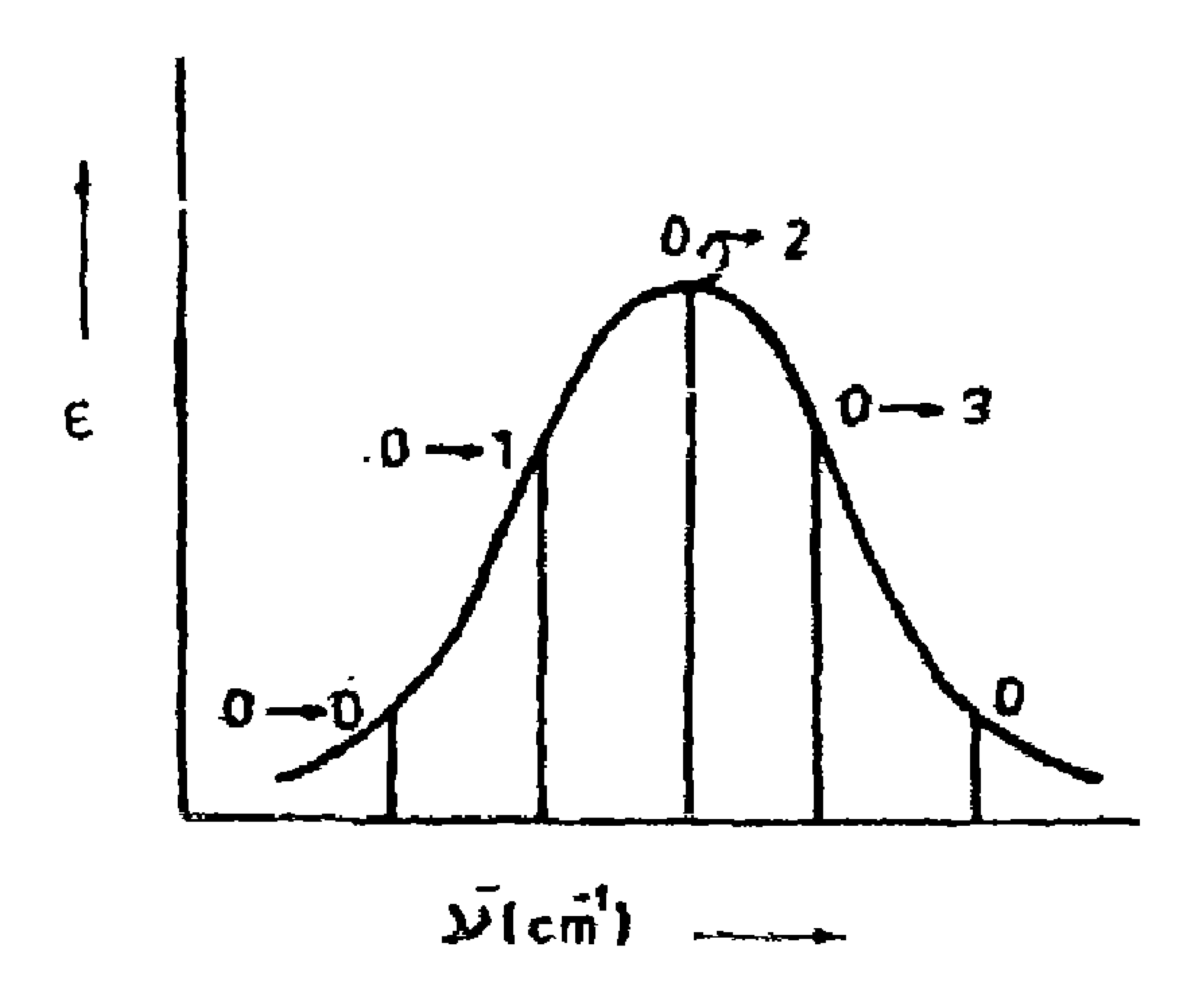
أو أن تكون بترتيب إلكتروني غير مستقر لجميع قيم (r). ومعنى ذلك عدم وجود منخفض في منحنى الطاقة الكامنة للحالة النشطة. كما في الشكل التالي:



لذا فإن الانتقال الإلكتروني إلى الحالة النشطة غير المستقرة يؤدي إلى تفكك الجزيئة مباشرة وإعطاء حزمة امتصاص مستمرة (Continuous absorption band) كما في الشكل التالي.



بينما يعطى الانتقال الإلكتروني إلى الحالة الإلكترونية النشطة المستقرة طيفاً لحزمة واحدة (Band Spectrum) كما في الشكل التالي :



ومن تحليل هذه الحزمة تظهر أنها مكونة من خطوط متقاربة جدًّا تمثل مستويات الاهتزاز والدوران المختلفة للحالتين الأساس والنشطة. وفى الشكل السابق يتبين فقط المستويات الاهتزازية.

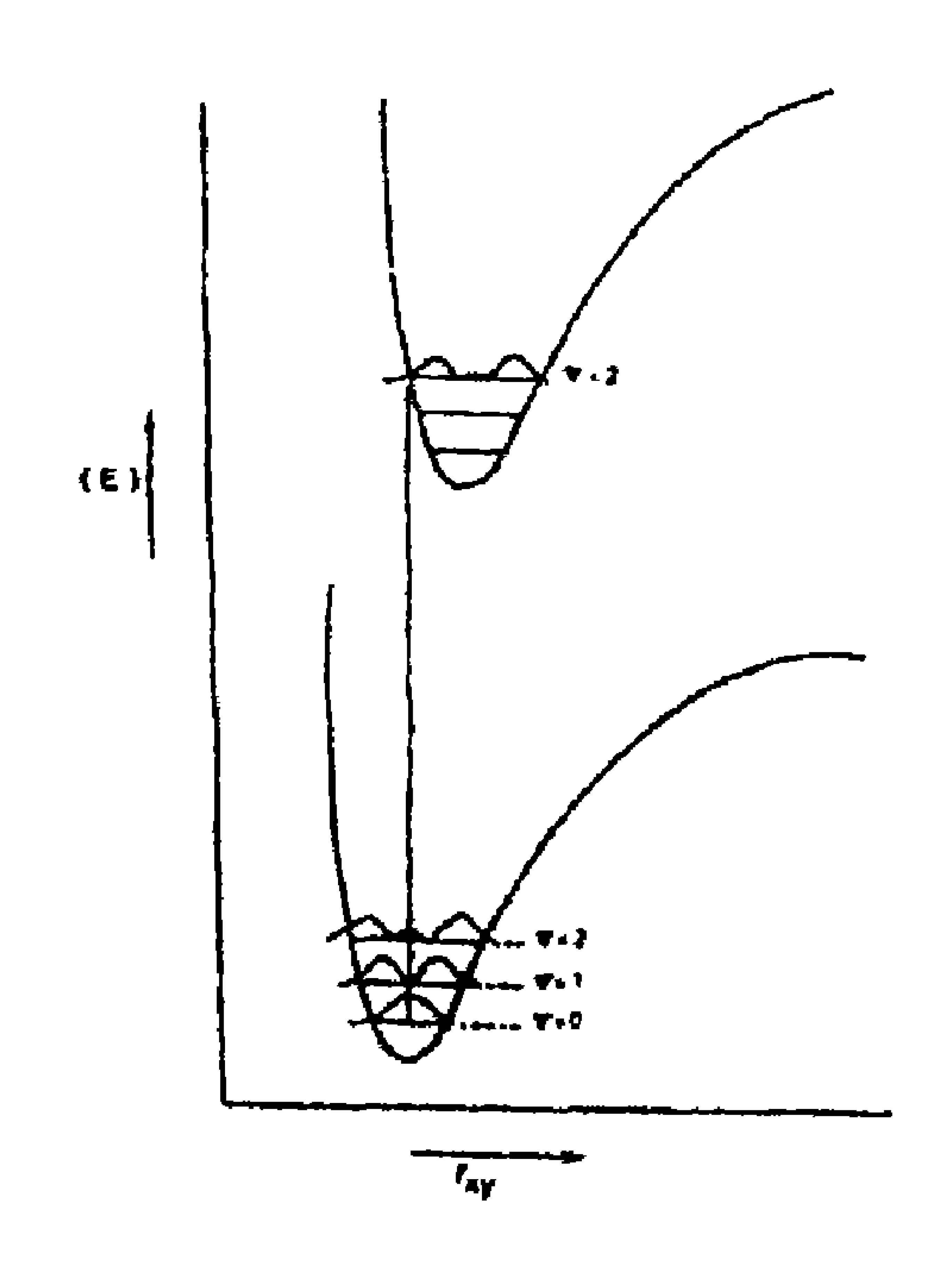
ويمكن تفسير الاختلاف في شدة الخطوط التي تمثل الانتقالات الاهتزازية في حزمة طيف الامتصاص باستخدام قاعدة فرانك – كوندن التي تنص "حيث الانتقالات الإلكترونية (10^{-15} ثانية) هي أسرع بكثير من الحركة النووية (10^{-12}ثانية) .

ويمكننا الافتراض أن المسافات بين النويات في الجزيئة تبقى ثابتة لا تتغير بعد الانتقال الإلكتروني مباشرة، أي عدم تغير سرعة ومواقع النويات خلال الانتقال الإلكتروني. ولهذا السبب يمثل الانتقال الإلكتروني بخط عمودي على منحنيات الطاقة الكامنة.

واستنـــــــادًا إلـــى قانـــــون التوزيـــــع لبولتزمـــان (Boltzman Distribution Law) فإن معظم الجزيئات (للراوبط) تحتل مستوى الاهتزاز صفر (v=0) في الحالة الأساس، لذلك تبدأ جميع الانتقالات الإلكترونيـــة من هذا المستوى.

يلاحظ في الشكل (A) أيضًا أن الانتقال الإلكتروني يبدأ من نقطة بالقرب من منتصف الخط الأفقي والذي يمثل مستوى الاهتزاز صفر، وإلى نقطة قريبة من مكان تقاطع الخط الأفقي الذي يمثل الاهتزاز v > o ، مع منحنى الطاقة الكامنـــة للحالة المتهيجة.

ويمكن فهم هذا الأمر بالرجوع إلى الشكل التالي والذي يمثـــل رســـم الدوال/ الذاتية الاهتزازية (Virbrational Eigen function) (القيم 0 ، 1 ، 2.. إلخ) على مستويات الطاقة للحالتين الأساس والمهيجة. ويتضح من الشكل أن أعلى احتمال لوجود النواتين عندما تكون v=0 هو عند منتصف مستوى الاهتزاز.



بينما تقع الاحتمالات العظمى في الحالات الاهتزازية العليا أي عندما تكون v أكبر من صفر أي بالقرب من أطراف مستويات الاهتزاز.

لهذا السبب يكون احتمال الانتقال الإلكتروني من مستوى الاهتزاز صفر عاليًا عندما يبدأ الانتقال من نقطة قريبة من منتصف مستوى الاهتزاز وإلى نقطة ذات احتمالٍ عالٍ على مستوى الاهتزاز للحالة الإلكترونية المهيجة.

ولقد أصبح الآن من الممكن تفسير اختلاف شدة الأجزاء الاهتزازية في حزمة طيف الامتصاص المبين في الشكل (D) ولقد سبق أن ذكرت أن ($r`_e$) في الحالة الإلكترونية المهيجة تكون أكبر من (r_e) في الحالة الأساس.

وتبين أنه لا يكون لكلٍ من منخفضي الطاقة الكامنة للحالة الأساس والمهيجة، الشكلين (A) و (F) القيمة نفسها (r). بما أن الانتقال الإلكتروني من مستوى الاهتزاز صفر للحالة الأساس يكون أكثر احتمالًا كلما كان الانتقال عموديًّا. (قاعدة فرانك – كوندن) ويقل كلما حاد عن الخط العمود.

مما سبق يتبين بأن الانتقالات الأكثر احتمالًا هي التي تكون من مستوى الاهتزاز صفر (v=0) في الحالة الأساس وإلى مستوى الاهتزاز v= 2, 3 في الشكلين (A) و (F).

ولهذا السبب تكون شدة الأجزاء الاهتزازية للانتقالات 2←0 و 3←0 أعلى من شدة الأجزاء الاهتزازية للانتقالات 0←0 و 4←0، كما مبينٌ في الشكل (D).

تعددية البرم Spin Multiplicity (S) :

الأوربتالات الجزيئية الارتباطية في معظم الجزيئات، في حالة الأســـاس، تكون ممتلئة والإلكترونات تكون مزدوجة والبرم يكون معاكس كما في المخطــط التالي:

———		———		———
———		———		———
———		↓		↑
↑↓		↑		↑
↑↓		↑↓		↑↓
↑↓		↑↓		↑↓
S_0		S_1		T_1
(A) **حالة الأساس**		**(B)** **حالة التهيج الأولى الأحادية**		**(C)** **حالة التهيج الأولى الثلاثية**

ونجد أن الترتيب الإلكتروني للحالة الأحادية والحالة الثلاثيـــة كمركـــب يحتوي على ستة إلكترونات. كما أن مستويات الطاقة المنخفــضة هـــي لمـــدارات الارتباط والثلاثة العليا لمدارات ضد الارتباط.

وبعد تهيج الإلكترون إلى أوربتال جزيئي فارغ (مضاد للارتباط)، فـــإن برم الإلكترونين في الأوربتالات النصف ممتلئة يكون إما باتجاه معاكس أو بالاتجاه نفسه ، المخطط (A, B).

وإذا كان برم الإلكترونين باتجاهين متعاكسين، فإن المجال المغناطيسي المولد من قبل أحد الإلكترونين يبطل المجال المغناطيسي المولد من قبل الإلكترون الثاني، والنتيجة عدم وجود أي تفاعل مع المجال المغناطيسي الحارجي.

وهذه الحالة يطلق عليها بالحالة الأحادية (Singlet State) لوجود طريقة واحدة فقط لتفاعل الإلكترونين مع المجال المغناطيسي. أما في الحالة التي يكون فيها برم الإلكترونين بالاتجاه نفسه ، فإن تفاعل المجال المغناطيسي لأحد الإلكترونين مع المجال المغناطيسي للإلكترون الآخر يمكن أن :

أولاً : يزيد من المجال المغناطيسي الخارجي.

ثانيًا : يضعف المجال المغناطيسي الخارجي.

ثالثًا : يبطل أحدهما الآخر، ويطلق على هذه الحالة بالثلاثية (Triplet State).

وتحسب التعددية (S) لجزيئة (أو لمركب وسطي أو جزيئة مهيجة) من المعادلة التالى :

$$S = 2s + 1 \qquad (15)$$

حيث (s) مجموع أعداد كم البرم لجميع الإلكترونات في الجزيئة. فمثلاً في الحالة الأحادية تكون s = صفرًا؛ لأن جميع الإلكترونات مزدوجة، لذا فإن التعددية تساوي واحدًا، بينما في الحالة الثلاثية s=1، لذا فالتعددية تساوي ثلاثة.

كما أن مستوى الطاقة للحالة الثلاثية يكون دوما أقل من مستوى الطاقة للحالة الأحادية، ويرجع ذلك إلى بعد الإلكترونين عن بعضهما لبعض، الأمر الذي يؤدي إلى نقصان التنافر الإلكتروني بينهما.

تبديد طاقة التهيج Dissipation of Excitation Energy :

هناك عدة طرق أمام الجزيئة المهيجة (A*) يمكن بواسطة أيٍّ منها فقدان طاقة التهيج التي حصلت عليها في العملية الكيميائية الضوئية الأولية:

$$A + h\gamma \longrightarrow A^*$$

ومن هذه الطرق :

(1) التفاعل الكيميائي Chemical reaction :

$$A^* \xrightarrow{\text{تفاعل كيميائي}} \text{ناتج}$$

يمثـــــل التفاعل الكيميائي أحد السبل الذي يمكن بواسـطته أن تفقـد الجزيئــــة المهيجة طاقة تهيجها، ويتم ذلك إما بتحول (A*) مباشرة إلــى نــاتج التفاعل . أو أن الجزيئـــــات المهيجــــة تنتـــج جـــــذورًا حــرة تؤدي إلى التغيــــــر **الكيميــ**ـائي مـــن خـــلال عمليـــــات حراريـــــة ثانويـــــة (Secondary Thermal Processes).

(2) انتقال الطاقة Energy Transfer :

$$A^* + B \longrightarrow A + B^*$$

يمكن تحت شروط معينة وبعملية تصادم لطاقة تهيج الجزيئـــة (A*) أن تنتقل إلى جزيئة أخرى غير مهيجة (B) لغرض تكوين الجزيئة (B*) وبذلك يزول التهيج من الجزيئة (A).

والشروط المطلوبة هي :

- أن يكون مستوى الطاقة للجزيئة المهيجة (B*) أقل من **مستوى الطاقة للجزيئة** المهيجة (A*).

- أن تتم عملية انتقال الطاقة خلال فترة عمر (A*). وإذا كان الغــرض مــن عملية انتقال الطاقة هو إزالة طاقة تهيج الجزيئة (A*) بواســطة الجزيئــة (B)، فيطلـــــــق على هذه العملية بعملية إخماد (Quenching Process). وتمثل الجزيئة (B) في هذه الحالة بالمخمد (Quencher) ويرمز له بالحرف (Q).

أما إذا كان الغرض هو توليد جزيئة مهيجة مثل (B*) بطريقـــــــة غير مباشرة (أي بدون تعريض الجزيئة (B) لأشعة الضوء بسبب عدم كفاءة عملية إنتاج الجزيئة المهيجة (B*) بطريقة الإشعـــــاع المباشـــــر، فـــــإن العمليـــــة يطلـــق عليهـــا بالتحسس (Sensitization)، وتسمى الجزيئـــة الواهمة للطاقـــــة، (A*) في هذه الحالة بالمحس (Sensitizer).

(3) العمليات الفيزيائية الضوئية Photophysical Processes :

إن هذه العمليات لا تؤدي إلى التغير الكيميائي ولكن يمكن بواســطتها أن تتخلص الجزيئة المهيجة إلكترونيًا من طاقة تهيجها. والعمليات الفيزيائية الضوئية نوعان:

(أ) يصاحبها إشعاع ضوئي ويطلــق عليهــا حينــذاك بالعمليــات الإشــعاعية (Radiative Processes).

(ب) لا يصاحبهـــــا إشعـــــاع ضوئـــــي وتعرف بالعمليات غيــر الإشــعاعية (Radiationless Processes).

أ – العمليات الإشعاعية :

$$A^* \longrightarrow A_o + h\gamma$$

تحدث هذه العمليات نتيجة رجوع الجزيئة المهيجة (A*) إلـــى حالتهـــا الأساس (A_o) وفقدانها طاقة التهيج على هيئة ضوء (h γ) ويطلق على الانبعـــاث الضوئي نتيجة انتقال الجزيئة المهيجة من مستوى الاهتزاز الصفر لحالـــة التهـــيج الأولى الأحادية (S_1^o) (الفلورة) (Fluorescence).

$$S_1^o \longrightarrow S_o^v + h\gamma_1$$

في حين يطلق على الضوء المنبعث نتيجة رجوع الجزيئة المهيجة مـــن مستـــوى الاهتزاز الصفـــــري لحالة التهيج الأولى الثلاثية (T_1^o) (1st excited triplet state) وإلـــى الحالـــة الإلكترونيـــة الأســـاس (S_o^v) بالفـــسفرة (Phosphorescence).

$$T_1^o \longrightarrow S_o^v + h\gamma_{11}$$

والملاحظ أن عمليتي الفلورة والفسفرة تحدثان دومًا من مستوى الاهتزاز الصفري المهيجة للحالتين الأولى الأحادية والثلاثية على التوالي. ويرجـــع ذلك إلى عمليـــة الانتقالات الإلكترونية.

فلقد وجـــد أن الانتقالات الإلكترونيـــة في بـــادئ الأمـــر تكـــون إلـــى مستويـــات الاهتزاز العليـــا لحالة التهيج، ولكن بـــسرعة فائقـــــة (10^{-12} ثانية). تتـــوزع الجزيئات المهيجة بين مـــستويات الاهتـــزاز الـــدنيا محتـــلـــة معظمهـــا مستـــوى الاهتزاز الصفري (قانون بولتزمان للتوزيع Boltzmann Distribution law).

ويفقد الفائض من طاقة الاهتزاز إلى المحيط على هيئة حرارة. ويلاحـــظ كذلك أن الفلورة تحدث بين حالتين بالتعددية نفسها (أحادية إلى أحادية) بينما تحدث الفسفرة بين حالتين مختلفتين في التعددية (ثلاثية إلى أحادية).

ويعتمد احتمال الانتقال الإلكتروني بين حالتين على تعددية هاتين الحالتين، فيكون عاليًا بين حالتين بالتعددية نفسها ومنخفضًا بين حالتين مختلفتين في التعددية. لذا يكون طيف الفلورة ذات شدة عالية مقارنة بطيف الفسفرة وأن مدة عمر (life time) الفسفرة يكون أطول من (10^{-3} ثانية وإلى عدة دقائق) من مدة عمر الفلورة (10^{-10} و 10^{-6} ثانية).

ب – العمليات غير الإشعاعية Radiationless Processes

$$A^* \longrightarrow A + \text{حرارة}$$

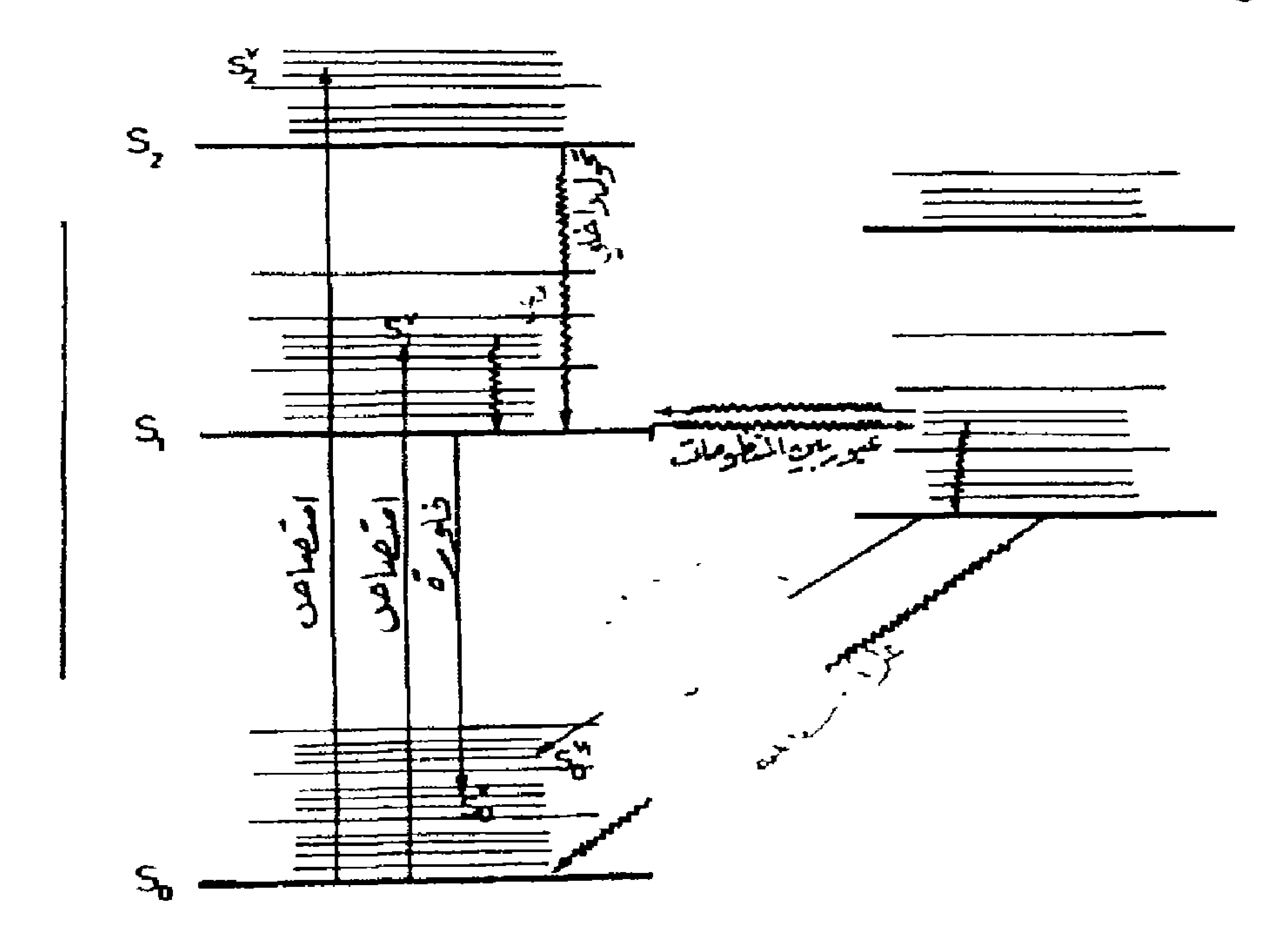
ويمكن للجزيئة المهيجة أن تنتقل إلى مستوى إلكتروني أقل دون أن يصاحب ذلك أيُّ انبعاث إشعاعيٍّ، ويفقد الفائض من الطاقة (إلكترونية، اهتزازية، ودورانية) إلى المحيط على هيئة حرارة. لذلك يطلق على أية عملية من هذا النوع بعملية غير إشعاعية. وهناك نوعان من العمليات غير الإشعاعية:

(1) العمليات التي تحدث بين حالتين بالتعددية نفسها ويطلق عليها بالتحول الداخلي (internal conversion) ، وكمثال على ذلك التحول غير الإشعاعي من (S_1^0) وإلى مستوى اهتزاز مهيج للحالة الأساس، $S_0^v \rightsquigarrow (S_1^0)$، أو التحول غير الإشعاعي $T_1^v \rightsquigarrow T_2^0$.

(2) العمليات التي تحدث بين حالتين مختلفتين في التعددية مثل العبور غير الإشعاعي من الحالة (S_1^0) وإلى مستوى اهتزازي مهيج للحالة المهيجة الأولى الثلاثية، $T_1^{v'} \rightsquigarrow S_2^0$، أو العبور غير الإشعاعي $S_0^v \rightsquigarrow T_1^0$.

ويطلق على هذه العملية غير الإشـــعاعية بعمليـــة العبـــور بـــين المنظومات (intersystem crossing). حيث إن عمليـــة العبـــور بـــين المنظومات تكون أقـــــل بكثير من عملية التحول الداخلى بسبب البـــروم الإلكتروني.

ويمكننا توضيح جميع العمليات الفيزيائية الضوئية الرئيسية ومـــستويات الطاقة بواســـطة المخطـــط التـــالي والـــذي يطلـــق عليـــه بمخطـــط بيلونـــسكي (Joblonski Diagram). جميع عمليات الامتصاص والانبعاث الإشعاعي في هذا المخطط ممثلة بأسهم متواصلة (Solid arrow). والعمليات غير الإشعاعية ممثلة بأسهم متعرجة.



مخطـــط بيلونسكـــي

ونجد أن عمليات العبور بين المنظومات ممثلة بأسهم متعرجة أفقية بينما التحولات الداخلية ممثلة بأسهم متعرجة عمودية. الخطوط العريـــضة المتواصـــلة

والأفقية تمثل أقل مستويات طاقة اهتزازية لحالة إلكترونيــة والخطــوط الرفيعــة المتواصلة والأفقية تمثل مستويات الاهتزاز.

عمر الحالة المهيجة ، منتوج كم الفلورَة ومنتوج كم الفسفراة :

Life time of excited state, fluorescence and phosphorescence quantum yields :

إذا كانت الفلورة هي الطريقة الوحيدة التي تتخلص فيها الجزيئة المهيجة من طاقة تهيجها (عملية إخمال) (deactivation process) فإن عمــر الإشــعاع (radiation life time) (τ_o) يساوي مقلوب ثابت سرعة عملية الفلورة الأحاديــة الجزيئية (k_f) ، المعادلة (16) . ويساوي (τ_o) لعمر

$$\tau_o = 1/k_f \qquad (16)$$

الحالــة المهيجة (τ) المعين تجريبيًا عندما يكون منتوج كم الفلورة ($\varnothing_f$) يــساوي واحد، المعادلة التاليـــــة:

$$\tau = \varnothing_f \ \tau_o \qquad (17)$$

وعندما تتم عملية الإخمال بأكثر من طريقة فإن العمر الفعلي (τ) يكــون مساويًا لمقلوب مجموع ثوابت السرع المشاركة في عملية الإخمال.

$$\tau = \frac{1}{\Sigma_i \ k_i} \ \varnothing_f \ \tau_o \qquad (18)$$

وكما في المعادلة السابقة ففي الحالة التي تكون فيها أكثر من طريقــــــة الإخمال الجزيئية المهيجة، فإن ($\varnothing_f$) يكون أقل من واحد و(τ) أقصر من (τ_o) ، وكما في معادلة (17) . ويعرف (τ) عادة بالزمن المستغرق لتقلص عدد الجزيئات التي تحتل المهيجة إلى $\frac{1}{e}$ من قيمتها الابتدائيــــة.

ولأجل تفهم معنى τ بصورة أفضل وحساب منتوج كـمٍّ الفلـورة $(\varnothing_f)$ يمكن دراسة حركية العمليات التي تشارك في إخمال الحالة المهيجة (S_1) مباشـرة بعد انتهاء عملية التهيج، وهذه العمليات إضافة إلى عملية تكون (S_1) وهي:

عملية تهيج	$\xrightarrow{I_o}$	$S_o + h\gamma$
فلورة	$\xrightarrow{k_f}$	S_1
عبور بين المنظومات	$\xrightarrow{k_1^S}$	S_1
تحول داخلي	$\xrightarrow{k_2^S}$	S_1
تفكك أحادي الجزيئية من S_1	$\xrightarrow{k_3^S}$	S_1
عملية إخماد	$\xrightarrow{k_Q^S[Q]} S_o + Q$	$S_1 + Q$

حيـث I_o هي سرعة امتصاص الضوء بالإينشتاين/لتـر – ثـا، k_f ثابت سرعـة الفلورة. k^s ثابت سرعة لعملية (أحادية الجزيئية) من الحالة (S_1).

ومن المعلومات السابقة يمكن كتابة سرعة تكون وسرعة إخمال (S_1) كما في المعادلتين (19)، (20) على التوالي :

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_o \qquad (19)$$

$$\frac{-d[S_1]}{dt} = [k_f + k_1^S + k_2^S + k_3^S + k_Q^S\,[Q]\,[S_1] \qquad (20)$$

كما يمكن كتابة المعادلة (20) كما يلي :

$$\frac{-d[S_1]}{dt} = (\Sigma_i\; k_i^S)\;[S_1] \qquad (21)$$

حيث إن : $\Sigma_i\ k_i^S = (k_f + k_1^S + k_2^S + k_3^S + k_Q^S\ [Q])$

ويمكن تطبيق حالة الاطراد (Steady state) على هذه العمليات إذا كان الإشعاع ثابتًا. ومن تطبيق حالة الاطراد على $[S_1]$ ينتج :

$$I_o = (\Sigma_i\ k_i^S)\ [S_1] \qquad (22)$$

أو أن :

$$[S_1] = \frac{I_o}{\Sigma_i\ k_i^s} \qquad (23)$$

ويمكن أن يعرف منتوج كم الفلورة $\varnothing_f$ كما يلي :

$$\varnothing_f = \frac{\text{سرعة الفلورة}}{} = \frac{k_f\,[S_1]}{I_o} \qquad (24)$$

ومن المعادلة (23) يستحصل على :

$$(\varnothing_f)_Q = \frac{k_f}{\Sigma_i\ k_i^s} \qquad (25)$$

حيث $(\varnothing_f)_Q$ منتوج كمِّ الفلورة بوجود المخمد (Q)، ومن المعادلتين (16) و (25) يستحصل على :

$$\varnothing_f = \frac{\tau}{\tau_o} \qquad (26)$$

وهذه هي المعادلة تشبه تمامًا المعادلة (17).

وفي حالة عدم حدوث أي تفاعل كيميائي، وعدم وجود Q فإن:

$$\varnothing_f = \frac{k_f}{k_f + k_1^s + k_2^s} \qquad (27)$$

وبقسمة المعادلة (27) على المعادلة (25) يستحصل على :

$$\frac{\emptyset_f}{(\emptyset_f)_Q} = \frac{k_f + k_1^s + k_2^s + k_Q^s[Q]}{k_f + k_1^s + k_2^s}$$

$$= 1 + \frac{k_Q^s}{k_f + k_1^s + k_2^s}[Q] \qquad (28)$$

والمعادلة (28) يمكن كتابتها كما يلي :

$$\frac{\emptyset_f}{(\emptyset_f)_Q} = 1 + k_Q^3\,\tau\,[Q] \qquad (29)$$

حيث $\tau = \frac{k_f}{k_f + k_1^s + k_2^s}$ والذي يمكن قياسه في حالــة عــدم وجــود المخمد [Q]. يحسب k_Q^S من ميل المستقيم الحاصل من رسم $\frac{\emptyset_f}{(\emptyset_f)_Q}$ مع تركيز المخمد، [Q].

ووجد كذلك بالنسبة للجزيئة في الحالة المهيجة (T_1) فهناك عدة عمليــات لإخمال الجزيئة المهيجة، ومن هذه العمليات :

T_1	$\xrightarrow{k_p} S_o + h\gamma''$	فسفرة
T_1	$\xrightarrow{k_4^t}$ product	تفاعل كيميائي
T_1	$\xrightarrow{k_5^t} S_o$ + heat	عملية بين الأنظمة
$T_1 + Q$	$\xrightarrow{k_Q^t[Q]} S_o + Q^*$	عملية إطفاء

حيث k_p ثابت سرعة الفسفرة، و k^t ثابت سرعة عملية (أحادية الجزيئة) من الحالة T_1.

ويمكن اشتقاق معادلة منتوج كم الفسفرة [$\varnothing_p$] من حركية العمليات المبينة أعلاه. كما يعرف منتوج كم الفسفرة كما في المعادلة (30) التالية:

$$\varnothing_P = \frac{\text{سرعة الفلورة}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}} \qquad (30)$$

وبالتعويض عن سرعة الفسفرة وسرعة امتصاص الضوء بما يـــساويها نحصل على :

$$\varnothing_P = \frac{k_p[T_1]}{\Sigma_i\ k_i^s\ [S_1]} \qquad (31)$$

وبتطبيق حالة الاطراد، فإن سرعة تكون (T_1) سوف تكون مساوية إلـــى سرعة تثبيط (T_1)، أي أن :

$$k_1^S\ [S_1] = \Sigma_j\ k_j^t\ [T_1] \qquad (32)$$

وحيث إن:

$$\Sigma_J\, k_J^t = k_p + k_4^t + k_5^t + k_Q^t\ [Q] \qquad (32)$$

ومن إعادة ترتيب المعادلة (29) يستحصل على :

$$\frac{[T_1]}{[S_1]} = \frac{k_1^s}{\Sigma_J\, k_J^t} \qquad (33)$$

والآن بتعويض المعادلة (33) في المعادلة (31) ، ينتج أن :

$$\varnothing_P = \frac{k_p}{\Sigma_j\, k_J^t} \cdot \frac{k_1^s}{\Sigma_i\, k_i^s} \qquad (34)$$

وبقسمة المعادلة (34) على المعادلة (25) يستحصل على نسبة منتوج كمٍّ الفسفرة إلى منتوج كمٍّ الفلورة، المعادلة (35) التالية:

$$\frac{\emptyset_p}{\emptyset_f} = \frac{k_1^s\, k_p}{\Sigma_i\, k_j^t\, k_f} \qquad (35)$$

وتكون الفسفرة في بعض المركبات الكيميائية الطريق الوحيد لإخمال الجزيئة في الحالة T_1، وعملية العبور بين المنظومات والفلورة الطريقان الوحيدان لتثبيط الجزيئة في الحالة $[S_1]$، لذا فإن:

$$k_j^t = k_p$$

$$= \frac{k_1^s}{k_f} \qquad (36)$$

أو

$$\frac{\emptyset_p}{\emptyset_f} = k_1^S\, \tau \qquad (37)$$

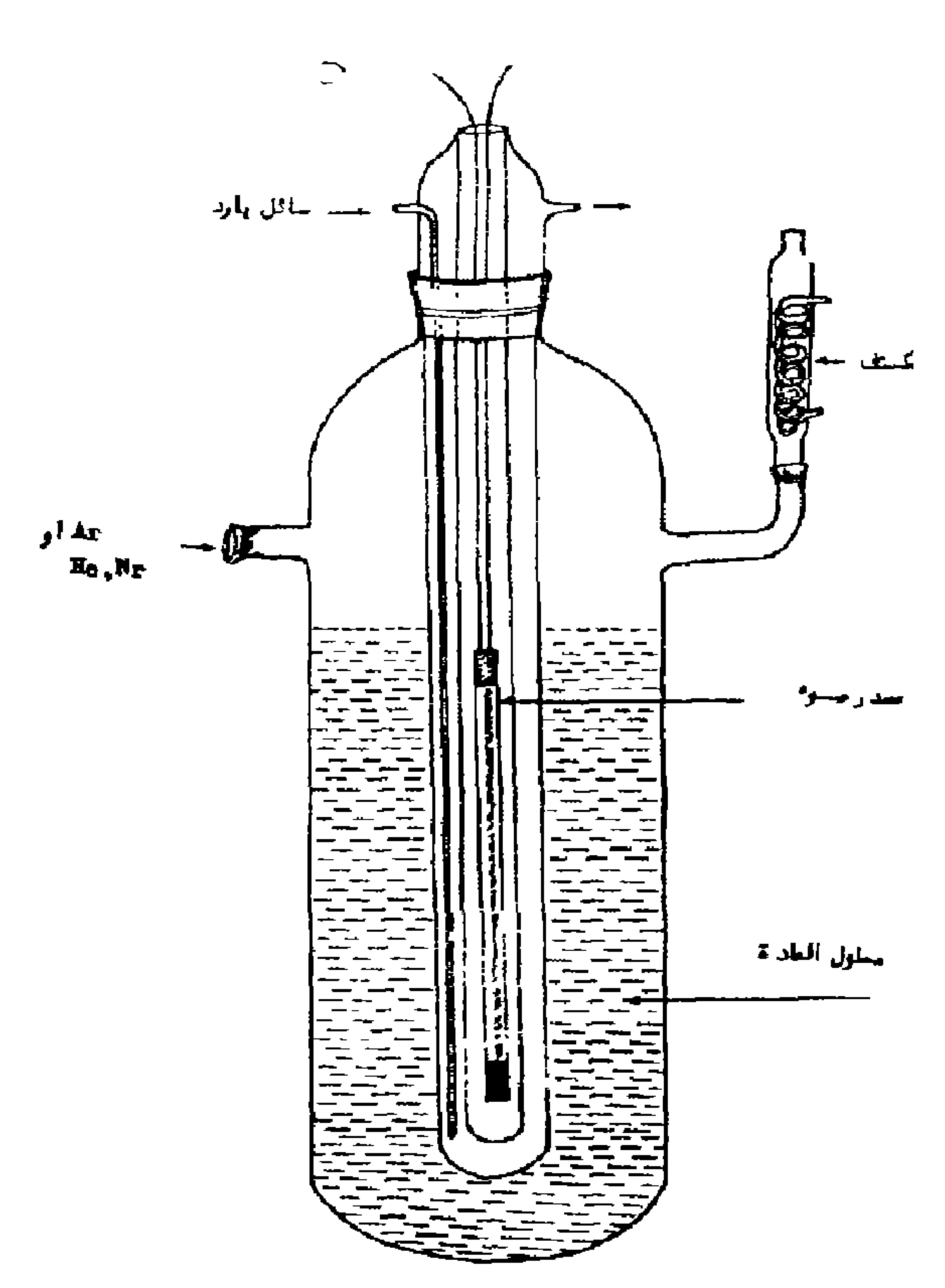
* * *

الباب الثالث

الكيمياء الضوئية التجريبية

الهدف من إجراء الدراسات في الكيمياء الضوئية يكون إما لأجل تخليق (Synthesis) مركبات كيميائية جديدة يصعب الحصول عليها بالطرق العادية، أو لتعيين ميكانية التفاعل الكيميائي الضوئي.

ومن الضروري في أي تفاعل كيميائي ضوئي تعيين وتحليل طيف الامتصاص للمادة المتفاعلة لكي يتسنى اختيار مصدر ضوء ملائم للتفاعل. ففي عملية التخليق، وبعد اختيار الضوء الملائم، تعرض المادة المتفاعلة، أو محلولها، للإشعاع الضوئي، بواسطة الجهاز المبين في الشكل التالي:



ويكون التعرض للإشعاع الضوئي لمدة زمنية معينة بحيث يحصل على أعلى نسبة من المادة المراد تخليقها، بعد ذلك تفصل المادة المطلوبة باتباع الطرق الكيميائية أو الفيزيائية، أو كلتيهما.

ولأجل تحسين محصول التفاعل، يتوجب إجراء التفاعل في درجة حرارة ملائمة، وكذلك اختيار المذيب الملائم، في حالة إجراء التفاعل في المحلول.

يلاحظ في الشكل السابق أن المادة المتفاعلة تحيط بمصدر الإشعاع الضوئي، لذا يجب أن يكون الوعاء مزدوج السطح مصنوعًا من مادة تسمح بمرور الضوء المستخدم مثل الكوارتز أو زجاج البايركس الاعتيادي.

وهناك طريقة ثانية للإشعاع تشتمل على إحاطة وعاء التفاعل بمصدر الضوء من جميع الجهات. وفي هذه الحالة يوضع في الحسبان نوع الزجاج المصنوع منه وعاء التفاعل.

وتجرى التفاعلات والقياسات في أكثر الدراسات الكيميائية الضوئية، في جو خال من غاز الأوكسجين إضافة إلى ضرورة خلو المواد المتفاعلة منه والسبب يعود إلى قابلية الأوكسجين المتواجد في الحالة الثلاثية في الطبيعة للتفاعل مع الحالات الإلكترونية المهيجة للجزيئة المتفاعلة أو التفاعل مع الجذور الحرة المتكونة أثناء التفاعل.

وإضافة إلى ذلك فإن الأوكسجين يمتص الضوء الذي يقل طوله الموجي عن 200 nm متفككًا إلى ذرتي أوكسجين كما في :

$$O_2 + h\gamma \ (\lambda < 200 \text{ nm}) \longrightarrow 20^{o}$$

وقد تتفاعل ذرة أوكسجين مع جزيئة أوكسجين ثانية لتكوين جزيئة أوزون:

$$O^{*} + O_2 \longrightarrow O_3$$

وتحدث هاتان العمليتان أيضًا في المحاليل في درجة حرارة سائل النيتروجين (–196 ^{o}م). يكون امتصاص الأوزون المتكون ضعيفاً في المنطقة المرئية (بالقرب من 600 nm) وبقوة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية (دون 320 nm).

ويتفكك الأوزون نتيجة امتصاصه في أيٍّ من المنطقتين محررًا جزيئة أكسجين وذرة أكسجين.

$$O_2 + h\gamma \longrightarrow O_2 + O^*$$

فإذا كان الضوء المستخدم في التفاعل يشمل منطقة امتصاص الأكسجين، فإن وجود الأكسجين سوف يؤدي إلى نتائج غير دقيقة.

أما إذا كان الهدف من إجراء الدراسة الكيميائية الضوئية، هو تعيين ميكانية التفاعل، فإنه يتطلب في هذه الحالة (إضافة إلى ما ذكر) القيام بالأمور التالية:

1- تشخيص المواد الناتجة من التفاعل باتباع الطرق الكيميائية والطيفية وتعيينها كمًّا.

2- الكشف عن أية فلورة أو فسفرة وقياس عمريهما.

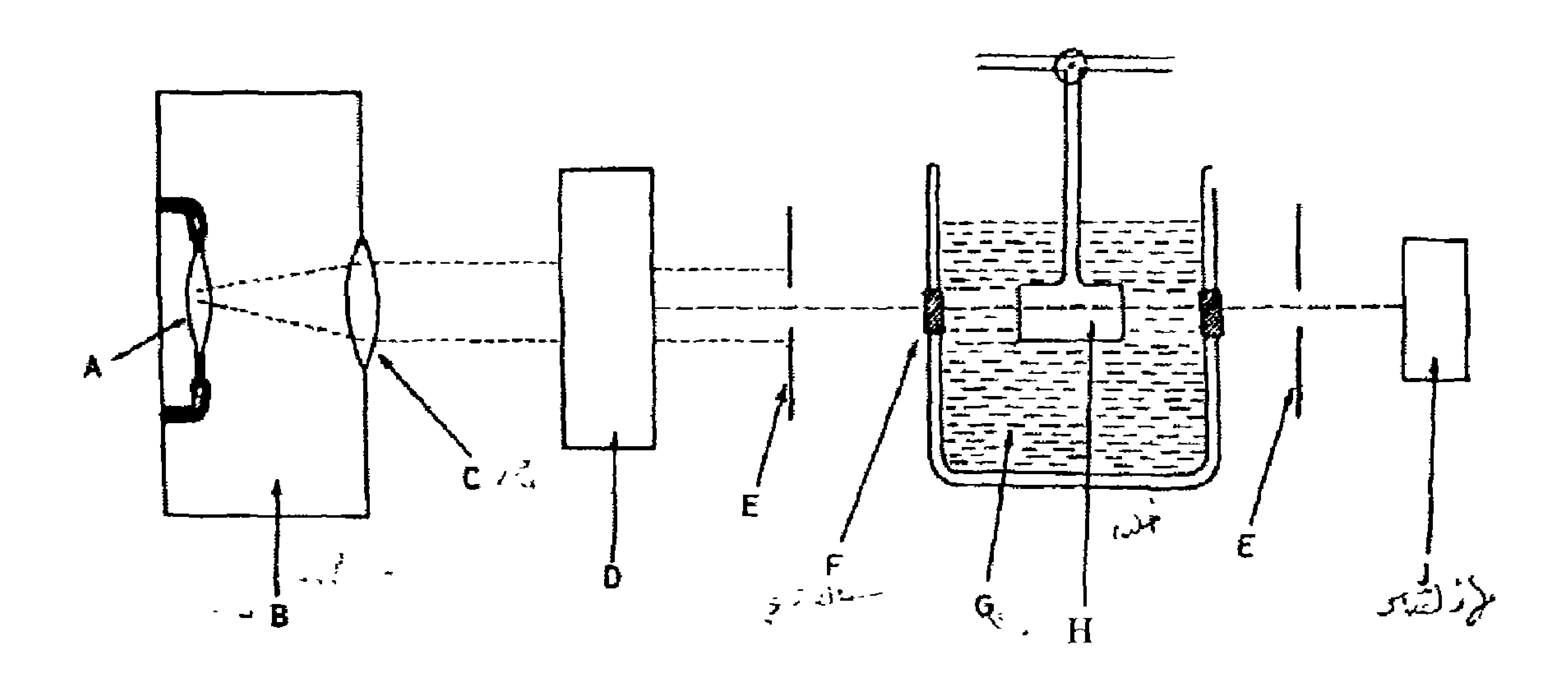
3- تعيين منتوجات كم كلٍّ من ناتج التفاعل، الفلورة، الفسفرة، .. إلخ.

4- إجراء دراسة كمية حول تأثير الظروف التجريبية مثل درجة الحرارة، التركيز، شدة الضوء، نوع المذيب .. إلخ على منتوجات الكم.

5- التحري عن المواد الوسطية الفعالة المتكونة خلال التفاعل وتشخيصها، وذلك باستعمال بعض الطرق الخاصة بذلك مثل طريقة التحلل الضوئي الوميضي (Flash Photolysis).

6- قياس سرعة تكون المواد الناتجة، وسرعة اختفاء المواد المتفاعلة وتأثير شدة الضوء وذبذبته عليهما.

ولإجراء الدراسات الكمية يستعمل الجهاز المبين مخططه في الشكل التالي والمتكون من الأجزاء التالية:



(A) مصدر ضوء – ومنه أنواع متعددة وبشدات مختلفة ويستحسن أن يشع ضوء بطول موجة واحدة أو أكثر، ومن المصادر الضوئية المستعملة:

(1) مصباح زئبق بضغط منخفض وهو مصدر ضوء متوسط الشدة يشع ضوءاً معظمه بطول موجي 253.9 nm وآخر بطول موجي 185 nm.

(2) مصباح زئبق بضغط متوسط وهو مصدر ضوء قوي يـشع ضـوءًا مؤثرًا من 200 nm وإلى المنطقة المرئية.

(3) مصباح زئبق بضغط عالٍ وهو مصدر ضوء شديد القوة يشع ضـوءًا يمتد من 240 nm وحتى المنطقة المرئية.

(B) غلاف للوقاية من خطر الإشعاع ولعدم السماح بدخول إشعاع ضوء آخر من الخارج.

(C) عدسة لأجل الحصول على إشعاع بصورة متوازية.

(D) مرشح (filter) أو مونوكروماتور لغرض الحصول على ضوء بطول موجي واحد أو حزمة ضوئية ضيقة. والمرشحات تكون على أنواع منها الزجاجية ومنها المصنوعة من محاليل بعض المواد الكيميائية. أمـا المونوكرومـاتور فيكون إما منشورًا (prism) أو حزا (grating).

(E) شق طولي.

(F) شباك أمامي وآخر خلفي مصنوعان مـن مـادة تـسمح بمـرور الـضوء المستخدم، ويكون مصنوعًا إما من الزجاج الاعتيادي، الذي يسمح بمـرور الضوء إلى طول موجة 320 nm ، أو الكوارتز، الذي يسمح بمرور الضوء إلى حدود 200 nm. هناك نوع من الكوارتز المنقى يسمح بمرور الـضوء إلى حدود 170 nm.

(G) منظم حرارة (Thermostat) لأجل إجراء الدراسة في درجة حرارة ثابتة.

(H) خلية التفاعل تكون مصنوعة من الكوارتز أو زجاج البـايركس الاعتيـادي اعتمادًا على طول موجة الضوء المستخدم.

(J) أجهزة لقياس شدة الضوء. هناك عدة أجهزة لقيـــاس شـــدة الـــضوء منهـــا الكهربائية كالثروموبايل (Thermopile)، الراديـــوميتر (Radiometer)، الخليـــة الـــضوئية (Photocell)، أو الأنبـــوب الـــضوئي المـــضاعف (photomultiplier) وهو الأكثر حساسية.

أو باستعمال أكتينوميتر كيميـــائي (Chemical Actinometer) وهـــو عبارة عن مركب كيميائي أو محلول لمركبات كيميائية بمنتوج كم معلوم ومعـــين بدقة ويجب أن يمتص الضوء بشدة وعلى مدى واسع من أطوال الموجات بضمنها طول موجة الضوء المستخدم في الدراسة.

ويحسب مقدار الضوء الممتص I_e، مـــن قبـــل الأكتينـــوميتر الكيميـــائي باستعمال المعادلة:

$$I_a = n / \varnothing \qquad (38)$$

حيث n عدد المولات (الجزيئات) المتكونة أو المتفاعلة في الأكتينوميتر، $\varnothing$ منتوج كم الأكتينوميتر، ومن I_a يمكن حساب منتوج كم أية عمليـــة كيميائيـــة ضوئية أخرى.

وهنـــــــاك عدد من الأكتينوميترات الكيميائية المستعملة منها على سبيل المثال أكتينوميتر أوكزالات اليورانيل (ستعمل على مدى طول موجـــة 200-500 nm)، أكتينوميتر $Cr(Urea)_6^{3+}$ (يستعمل في المنطقة المرئية وإلـــــــى 735 nm)، وأكتينوميتر فيرو أوكزالات البوتاسيوم (يستعمل علـــى مـــدى 200-500 nm).

وتدون عادة شدة الضوء إما بوحدات الطاقة على السنتيمتر المربع بالثانية (واط / سم ^{2} أو الجول/ ثـــا – سم^2) أو بوحدات الإينشتاين على السنتيمتر المربع بالثانية كما يلي :

$$E_{in}\ cm^{-2}\ sec^{-1} = \frac{1.196 \times 10^{8}\ Joule\ cm^{-2}\ sec^{-1}}{\lambda}$$

$$= \frac{1.196 \times 10^{8}\ watt\ cm^{-2}}{\lambda}$$

$$Watt / cm_2 = Joule\ cm^{-2}\ sec^{-1}$$

$$Watt / cm_2 = 8.35 \times 10^{-9} \times \lambda\ E_{in}\ cm^{-2}\ sec^{-1}$$

قانون السرعة للتفاعلات الكيميائية الضوئية

Rate law of photochemical reactions

لقد اتضح أن سرعة عملية التهيج الأولية تعتمد على شدة الضوء المستخدم وأن عملية التهيج الأولية تتبعها عملية أو أكثر. لذا ولأجل اشتقاق قانون السرعة، فمن الضروري معرفة طبيعة هذه العمليات.

ويوضح كيفية اشتقاق قانون السرعة كما في التفاعل بين البروم والهيدروجين ، في الحالة الغازية، لتكوين بروميد الهيدروجين كما في المعادلة الكيميائية التالية:

$$H_2 + Br_2 \xrightarrow{h\gamma} 2HBr$$

وأن أول من قام بدراسة حركية التفاعل أعلاه العالمان بودنشتاين (Bodenstein) ولوتكمير (Lutkemeyer) حيث قاما بتعريض خليط من H_2 و Br_2 للضوء في المنطقة المستمرة من طيف امتصاص البروم ($\lambda < 600$ nm) وفي درجات حرارة تتراوح من 160 إلى 218 مئوية. ووجدا من هذه الدراسات الحركية :

(1) أن سرعة تكوين HBr (في أي درجة حرارة) تتبع القانون التالي:

$$\frac{d[Hbr]}{dt} = \frac{k[H_2][I_a]^{\frac{1}{2}}}{1 + k`[HBr]/[Br_2]} \qquad (39)$$

حيث I_a شدة الضوء المستعمل، k و `k ثابتين، و [ ] التركيز.

(2) إن منتوج كم التفاعل ∅ ، والمعطى في المعادلة التالية يزيد بتزايـد درجـة الحرارة وتصل قيمته إلى اثنين عند درجة 200 ^{o}م.

$$\varnothing = \frac{1}{I_a}\frac{d[Hbr]}{dt} = \frac{k[H_2][I_a]^{\frac{1}{2}}}{1 + k`[HBr]/[Br_2]} \qquad (40)$$

واستنادًا على الدراسات الحركية فقد اقترح بودنشتاين ولوكمير الميكانية المبينة أدناه والتي تتضمن سلسلة من الخطوات تبدأ بتفكك جزيئة البروم.

$Br_2 + h\gamma$	$\longrightarrow 2Br^*$ سرعة = $I_a \varnothing_2$	(a)

ثم تتبعها الخطوات التاليـــــــــة :

$Br^* + H_2$	$\xrightarrow{k_1} HBr + H^*$	(b)
$H^* + Br_2$	$\xrightarrow{k_2} HBr + Br^*$	(c)
$H^* + HBr$	$\xrightarrow{k_3} H_2 + Br^*$	(d)
$(+M)\ Br^* + Br^*$	$\xrightarrow{k_4} Br_2\ (+M)$	(e)

حيث ∅ منتوج كم العملية الكيميائية الضوئية الأوليـــة و k_1 ، k_2 ، k_3 وk_4 ثوابت سرع الخطوات b ، c ، d ، e على التوالي، و M جسم ثالث يـساعد

على اتحاد ذرتي البروم لتكوين جزيئة البروم وامتصاص الفائض من الطاقة المتحررة نتيجة تكوين Br_2.

وتعرف الخطوة المبينة في المعادلة (a) بخطوة الشروع (Initiation step) والخطوات في المعادلات (b) وإلى (d) بخطوات الانتشار (Propagation steps). والخطوة الأخيرة ، المعادلة (e) ، بخطوة الانتهاء (Termination step). من الميكانية المقترحة فإن السرعة تكون HBr يمكن كتابتها كما يلي:

$$\frac{d[HBr]}{d\,t} = [Br][H_2]\,k_1 + [H][Br_2]\,k_2 - [H][HBr]\,k_3 \qquad (41)$$

بالنظر لكون (H) و (Br) ذرتان فعَّالتان جدًّا، فإنه من الصعوبة تعيين تركيزهما، لذا فيلجأ في هذه الحالة إلى تطبيق طريقة حالة الاطراد (Steady state method) والتي بواسطتها يمكن التعبير عن تراكيزات المواد الفعالة غير المستقرة بدلالة تراكيزات وثوابت سرعة يمكن قياسها.

واستنادًا إلى هذه الطريقة تفرض سرعة تكون ذرة البروم مساوية إلى سرعة تفاعلها، أي إن :

$$\frac{d[Br]}{d\,t} = 2I_a\,\varnothing + k_2\,[H]\,[Br_2] + k_3\,[H]\,[HBr]$$
$$-\,k_1\,[Br]\,[H_2] - 2k_4\,[Br]^2\,[M] = 0 \qquad (42)$$

وبتطبيق حالة الاطراد على $[H^*]$ ، يستحصل على :

$$\frac{d[H]}{d\,t} = k_1\,[Br][H_2] - k_2\,[H][Br_2] - k_3\,[H][HBr] = 0 \qquad (43)$$

ومن المجموع الجبري للمعادلتين (42) و (43) فإن :

$$2I_a \varnothing\ 2k_4\ [Br]^2\ [M] \qquad (44)$$

أو

$$[Br] = \sqrt{\frac{I_a \varnothing}{Mk_4}} \qquad (45)$$

وللحصـــــول على [H]، تعوض المعادلـــة (45) فـــي المعادلـــة (46) فينتــــج:

$$[H] = \frac{[H_2]\,k_1\sqrt{I_a \varnothing / k_4 M}}{[Br_2]\,k_2 + [HBr]\,k_3} \qquad (46)$$

الآن بتعويض المعادلتين (45) و (46) في المعادلة (41) يستحصل على التعبير النظري لقانون السرعة لتكون بروميد الهيدروجين.

$$\frac{d\,[HBr]}{d\,t} = \left(\frac{I_a \varnothing}{k_4 [H]}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{2[H_2]\,k_1}{1 + (k_3[HBr]/[Br_2]\,k_2)} \qquad (47)$$

إذا فرضنا أن التركيز المؤثر للمادة [M] يبقى ثابتًا خلال التفاعـــل فـــإن قانون السرعة للمعادلة (47)، المشتق من الميكانية المقترحة يكون مشابهًا لقـــانون السرعة المعين تجريبيًا للمعادلة (39) حيث :

$$k = 2\,k_1 \left(\frac{\varnothing}{k_4 [H]}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (48)$$

وأن :

$$k` = \frac{k_3}{k_2} \qquad (49)$$

وبناءً على ذلك فإنه يمكن اعتبار الميكانية المقترحة مقبولة، ولو أن ذلك ليس ضروريًّا؛ لأنه في كثير من الحالات يمكن اقتراح أكثر من ميكانية للتفاعل نفسه، بحيث تعطي جميعها نفس قانون السرعة.

لذا فمن الضروري إجراء العديد من التجارب والاختبارات لكي يتسنى اختيار الميكانية الصحيحة والتي يمكنها تفسير جميع الحقائق العملية التي تم الحصول عليها.

وعند دراسة مثال آخر وهو التفاعل الكيميائي الضوئي بين الكلور والكلوروفورم وفي الحالة الغازية، في منطقة الامتصاص المستمر لطيف امتصاص الكلور (λ < 480 nm) لتكوين رباعي كلوريد الكاربون و HCl كما في المعادلة:

$$CHCl_3 + Cl_2 + h\gamma \rightleftharpoons CCl_4 + HCl$$

ومن الدراسات الحركية التي أجراها كل من سوماخر Schumacher وولف Wulf تبين أن التفاعل يتبع قانون السرعة التالي :

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = [Cl_2]^{\frac{1}{2}} \quad I_a^{\frac{1}{2}} \qquad (50)$$

وبناء على ذلك فقد اقترح الميكانية التالية:

$Cl_2 + h\gamma$	$\xrightarrow{2\varnothing I_a} 2Cl^*$	(a)
$Cl^* + CHCl_3$	$\xrightarrow{k_1[Cl][CHCl_3]} CCl_3 + HCl$	(b)
$CCl_3 + Cl_2$	$\xrightarrow{k_2[CCl_3][Cl_2]} CCl_4 + Cl^*$	(c)
$2CCl_3^* + Cl_2$	$\xrightarrow{k_3[CCl_3]^2[Cl_2]} 2CCl_4$	(d)

ومن الخطوات المقترحة أعلاه فإن سرعة تكون CCl_4 تكون:

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_2 [CCl_3] [Cl_2] + k_3 [CCl_3]^2 [Cl_2] \qquad (51)$$

وبما أن CCl_3 جذر حر فعال لذا فلإيجاد تركيزه تطبـق طريقـة حالـة الاطراد ومنها يستحصل على :

$$\frac{d[CCl_3]}{dt} = 0 = k_1 [Cl] [CHCl_3] - k_2 [CCl_3] [Cl_2] - k_3 [CCl_3]^2 [Cl_2] \qquad (52)$$

وبتطبيق طريقة حالة الاطراد على [Cl] ، كذلك ينتج :

$$\frac{d[Cl]}{dt} = 0 = 2\varnothing I_a - k_1 [Cl] [CHCl_3] + k_2 [CCl_3] [Cl_2] \qquad (53)$$

ومن جمع المعادلتين (52) ، (53) جمعًا جبريًّا يكون :

$$2\varnothing I_a - k_3 (CCl_3)^2 (Cl_2) = 0 \qquad (54)$$

أو أن :

$$[CCl_3] = \left(\frac{2\varnothing I_a}{k_3 Cl_2}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (55)$$

وبتعويض المعادلة (55) في المعادلة (51) يستحصل على قانون سرعة تكوّن CCl_4 :

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{2\varnothing}{k_3}\right)^{\frac{1}{2}} I_a^{\frac{1}{2}} (Cl_2)^{\frac{1}{2}} 2\varnothing I_a \qquad (56)$$

وإذا افترض أن الحد الأول في الطرف الأيمن من المعادلة (56) أكبـــر بكثير من الحد الثاني في الطرف نفسه فإن قانون السرعة، المعادلة (56) يختصر حينئذ إلى التعبير المبين في المعادلة (57) :

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{2\varnothing}{k_3}\right)^{\frac{1}{2}} (I_a)^{\frac{1}{2}} \ (Cl_2)^{\frac{1}{2}} \qquad (57)$$

وهـــــي قانون السرعـــــة التجريبي نفـــــسه والمبين في المعادلة (50)

حيث:

$$k = k_2 \left(\frac{2\varnothing}{k_3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

وفي التفاعلات الكيميائية الضوئية فإن الزمن يقاس بالثواني والتركيز إما بعدد الجزيئات في وحدة الحجم أو بعدد المولات في وحدة الحجم. فعنـــدما يكـــون التركيز معبر عنه بعدد الجزيئات / سم ^{3} فإن I_a يجب أن يعبر عنها بعدد الفوتونات الممتصة بثانية واحدة مقسومة على حجم الوسط الممتص للضوء بوحدات الحجـــم، وفي حالة التركيز الأخير فإن I_a تكون معبرًا عنها بعدد الإينـــشتاينات الممتـــصة بالثانية الواحدة مقسومة على حجم الوسط الماص بوحدات الحجم.

التحسس الضوئي Photosensitization

يتضمن التحسس الضوئي امتصاص الضوء من قبـــل جزيئـــة أو (ذرة) تكون ماصّة قوية للضوء يطلق عليها بالمحسس الضوئي ومن ثم انتقـــال الطاقـــة الممتصة، بعملية تصادم، من المحسس الضوئي ، الواهب D ، وإلى جزيئـــــة (أو

ذرة) اعتيادية، الكاسب (A) التي لا تمتص الطول الموجي نفسه للضــــوء الــذي يمتصه المحسس الضوئي. ويمكن تمثيل العملية كما يلي :

$$D + h\gamma \longrightarrow D^*$$

$$D^* + A \longrightarrow D + A^*$$

$$A^* \longrightarrow \text{Products}$$

ومن الخصائص التي يجب أن يمتاز بها المحسس الضوئي هي:

(1) أن يمتلك طاقة كافية لتهيج الكاسب A .

(2) أن يكون بطول عمر بحيث إن التصادم مع الكاسب يكون محتملاً.

وأجريت دراسات التحسس الضوئي في بادئ الأمــر علــى التفــاعلات الغازية باستعمال بخار الزئبق كمحسس ضوئي. ومما تمتاز به ذرة الزئبق: عددها الذري العالي وكون الازدواج بين البرم الإلكتروني والأوربتال كبيــــــرًا .

أي إنها تمتاز بأن الاحتمال عالٍ للانتقال من الحالــة (S_0) إلــى الحالــة الثلاثية ($^3Hg^*$). وعليــــه فإنه عند تعرض بخار الزئبق لضوء بطــول موجــة 253.7 nm يحدث الانتقال الإلكتروني التالي :

$$^1Hg + h\gamma \longrightarrow {}^3Hg^*$$

وذرة الزئبق المهيجة ($^3Hg^*$) يمكن أن تشع طاقة التهيج كفسفرة:

$$^3Hg^* \longrightarrow {}^1Hg + h\gamma\,(\lambda = 253.7\ nm)$$

ووجــــد أنــــه نظرًا للسبب السابق أو أن الفسفرة يمكــن أن تخمــد، وذلك بإضافـــة بعض الغازات بالنظر لكون ذرة الزئبق المهيجــــة هــي فــي

الحالـــــــــة الثلاثيـــــــة، وبـــسبب حفـــظ الـــزخم الـــزاوي للبـــرم (spin angular momentum).

فـــإن عمليـــة تصادم ذرة الزئبق المهيجة $^3Hg^*$ مع الجزيئـــات (أو الذرات) الاعتيادية سوف يؤدي إلى انتقال الأخيرة إلى الحالة المهيجة الثلاثية. ومن الأمثلة على استعمالات $^3Hg^*$ كمحسس ضوئي هي :

(1) تفكك جزيئة الهيدروجين إلى ذرتي هيدروجين كما يلي:

$$^3Hg^* + N_2O \longrightarrow {}^1Hg + H^* + H^*$$

(2) تفكك N_2O إلى نيتروجين وأكسجين :

$$^3Hg^* + H_2O \longrightarrow {}^1Hg + {}^3N_2O^*$$

$$^3N_2O^* \longrightarrow N_2 + O^*$$

$$2O^* \longrightarrow O_2$$

(3) تفكك الأمونيـــــا إلى ذرات هيدروجين وجزيئة هيدرازين حسب الميكانية التالية:

$$^3Hg^* + NH_3 \longrightarrow {}^1Hg + {}^3NH^*_3$$

$$^3NH^*_3 \longrightarrow \overset{*}{N}H_2 + H^*$$

$$2\overset{*}{N}H_2 \longrightarrow N_2H_4$$

(4) تفكك الميثان إلى ذرة هيدروجين وجذر المثيل الحرّ كما في المعادلة:

$$^3Hg^* + CH_4 \longrightarrow {}^1Hg + {}^*CH_3 + H^*$$

من الجدير بالذكر أن الميثان، الذي لا يمتص في 253.7 nm ، يمتص دون 144 nm [*] لذا فقد وجد أن التحلل الضوئي المباشر للميثان باستخدام ضوء طول موجته في منطقة امتصاص الميثان يؤدي إلى نتائج مختلفة عن تلك التي لوحظت عند استعمال المحسس الضوئي :

$$CH_4 + h\gamma (\lambda < 144\ nm) \longrightarrow :CH_2 + H_2$$

(5) تفاعل الأستلين لتكوين بوليمر (بضمنه البنزين) والهيدروجين الجزيئي حسب الميكانية التالية:

$^{3}Hg^* + C_2H_2$	$\longrightarrow$	$^{1}Hg + {}^{3}C_2H_2^*$
$C_2H^*_2$		$C_2H + H^*$
$C_2H^*_2 + C_2H_2$		$(C_2H_2)_2$
$(C_2H_2)_2 + C_2H_2$	$\longrightarrow$	C_6H_6
$H + C_2H_2$		$H_2 + C_2H$

(6) تحول الأوليفينات من حالة التجاور إلى التقابل (cis – trans)

$$\underset{\text{cis}}{(R)(R)C{=}C(R)(R)} + {}^{3}Hg^* \longrightarrow Hg + RH\overset{*}{C}-\overset{*}{C}HR\ (T_1)$$

$$\downarrow$$

$$cis - + trans - (S_o)$$

(7) تفكك الكحولات البسيطة مثلًا الكحول المثيلي :

$$CH_3OH + {}^{3}Hg^* \longrightarrow CH_3\overset{*}{O} + H^* + {}^{1}Hg$$

(8) تفكك الكيتونات والألدهيدات :

$$CH_3COCH_3 + {}^3Hg^* \longrightarrow {}_*CH_3CO_* + {}^1Hg$$

يلاحظ أن نتائج تفكك الأسيتون بعملية التحسس الضوئي هي نفس النتائج المتكونة من الإشعاع المباشر. أما في حالة التفكك الضوئي للأستالدهايد فقد وجد أن نتائج التفكك المحسس ضوئيًا تختلف عن النتائج المتكونة بالإشعاع المباشر باستخدام ضوء طول موجته 313 nm، كما هو مبين في المعادلات التالية:

$$CH_3C(=O)-H + {}^3Hg^* \longrightarrow {}_*CH_3 + CHO + {}^1Hg \qquad (a)$$

$$CH_3CHO + h\gamma(\lambda = 313\ nm) \rightarrow \begin{cases} CH_3 + CHO & (b) \\ CH_4 + CHO & (c) \end{cases}$$

وقد فسرت النتائج المتكونة بالإشعاع المباشر على أساس أن العملية (b) تحدث من الحالة المهيجة الثلاثية للجزيئى، كما هي الحالة في العملية (a)، بينما العملية (c) تحدث من الحالة المهيجة الأحادية بعملية تفكك مباشر (عملية جزيئية داخلية interamolecular process).

ومن الذرات التي يمكن أن تستعمل كمحسس هي Cd ، Zn ، Na... إلخ. أما في المحاليل فإن أكثر المحسسات تأثيرًا هي الحالات الثلاثية للجزيئات الأروماتية مثلًا البنزوفينون، النفثالين، الأنثراسين .. إلخ. وأن أكثرها شيوعًا هو البنزوفينون.

فعند تعرض محلول البنزوفينون إلى ضوء طول موجته 313 nm يحدث أول الأمر انتقال إلكتروني إلى الحالة المهيجة الأحادية، ومن ثم بعملية عبور ما بين الحالات، تتحول إلى الحالة المهيجة الثلاثية كما هو مبين أدناه:

$$\text{Bz} + h\gamma\,(\lambda = 313\ \text{nm}) \longrightarrow {}^{1}\text{Bz}^{*}$$

(Bz)

$${}^{1}\text{Bz}^{*} \longrightarrow {}^{3}\text{Bz}^{*}$$

ويستعمل البنزوفينون كمحسس في العديد من التفاعلات الكيميائية الضوئية، مثلًا تفكك الكيتونات والألدهيدات، أو تحول الألوليفينات من حالة التجاور إلى حالة التقابل وبالعكس.

* * *

الباب الرابع

التفاعلات الكيميائية الضوئية لبعض المركبات

Photochemical Reactions of Some Compounds

لأجل إعطاء فكرة مبسطة عما يحدث للجزيئة المهيجة من تغيرات عند تحولها إلى ناتج التفاعل نذكر بعض الأمثلة لتفاعلات كيميائية ضوئية لبعض المركبات :

(1) تفكك يوديد الهيدروجين HI :

تتصف جزيئة يوديد الهيدروجين بأن لها طيف مستمر على مدى من أطوال الموجات (λ=207 nm ، 253 nm ، 282 nm) ؛ لذا فعند تعرض جزيئة HI لأي طول موجة في منطقة الطيف المستمر يحدث التفاعل التالي:

$$2HI + h\gamma \longrightarrow H_2 + I_2 \qquad (a)$$

وقد اقترح بأن الخطوة الأولى في التفاعل هي تفكك HI وبمنتوج كم يساوي واحدًا.

$$HI + h\gamma\,(\lambda < 260\ nm) \longrightarrow H^* + I^* \qquad (b)$$

تتبعها التفاعلات الثانوية التالية :

$$H^* + HI \longrightarrow H^* + I^* \qquad (c)$$

$$I^* + I^* + (M) \longrightarrow I_2 + M \qquad (d)$$

ويلاحظ أن مجموع المعادلات (d + c + b) يعطي المعادلة (a) ، أي تفكك جزيئتين من HI لكل فوتون ممتص، وهذا هو ما وجد تجريبيًا ($\varnothing$=2).

(2) الأمونيا NH_3 :

بالنظر لقوة الرابطة N-H ، لذا فلابد من الحاجة إلى ضوء طول موجته أقل من 250 nm لأجل تفكك الرابطة. لقد وجد أن التفاعل الكيميائي الضوئي للأمونيا يعطي النتروجين والهيدروجين كما يلي :

$$2NH_{3\,(g)} + h\gamma\,(\lambda < 210\ nm) \longrightarrow N_{2\,(g)} + 3H_{2\,(g)}$$

وإن منتوج كم التفاعل هو حوالي 0.25 . وبناء على هذه المعلومات إضافة إلى معلومات أخرى، فقد اقترح أن الخطوة الأولية في التفاعل الكيميائي الضوئي لابد أن تكون:

$$H_{3\,(g)} + h\gamma \longrightarrow \overset{*}{N}H_2 + H \qquad (a)$$

ثم تتبعها التفاعلات الثانوية التالية :

$$NH_2 + H \longrightarrow NH_3 \qquad (b)$$

$$H^* + H^* \longrightarrow H^*_2 \qquad (c)$$

$$NH^*_2 + NH^*_2 \longrightarrow N_2H_4 \qquad (d)$$

$$N_2H_4 + H_* \longrightarrow NH_3 + NH_2 \qquad (e)$$

$$NH^*_2 + NH^*_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2 \qquad (f)$$

ومن التفاعلات المبينة أعلاه يمكن تعليل سبب كون منتوج الكم واطئاً إذ أن الأمونيا كما يلاحظ، تتكون في الخطوات (b) و (e).

(3) رباعي كاربونيل النيكل $Ni\,(CO)_4$:

لقد وجد أن $Ni\ (CO)_4$ في محلول COl_4 يعاني تفككا تامًا إلى فلز النيكل وأحادي أوكسيد الكاربون بفعل الضوء (λ=301-313 nm ، 366 nm).

$$Ni(CO)_4 + h\gamma \longrightarrow Ni + 400 \qquad (a)$$

وقد وجد كذلك بأن منتوج كم تكون (CO) يتراوح بين 2.8–2.2. ولكون منتوج كم تكون CO أقل من أربعة فقد اقترحت الميكانية التالية:

$$Ni(CO)_4 + h\gamma \longrightarrow Ni(CO)_3 + CO \qquad (b)$$

$$Ni(CO)_3 \longrightarrow Ni + 3CO \qquad (c)$$

$$Ni(CO)_3 + CO \longrightarrow Ni(CO)_4 \qquad (d)$$

والتفاعلان (c) و (d) هما من التفاعلات الثانوية الحرارية ويفسر التفاعل (d) سبب كون منتوج كم تكون CO أقل من أربعة.

(4) أحادى أوكسيد الكاربون (CO):

تقـــــع ذروة الامتصاص لطيف امتصاص أحادى أوكسيد الكاربون CO قرب $\lambda = 150\ nm$. وفى هذا الضوء لا توجد طاقة كافية لتحطيم رابطـــة C–O القويـــــــــــة.

ولكن مع ذلك فقد لوحظ تفكك CO وتكون CO_2 و C_3O_2. لـــذلك فقـــد اقترح بأن هذه النواتج تكونت من تفاعل الجزيئة المهيجة CO^* مع جزيئة أخـــرى اعتيادية كما يلي :

$$CO + h\gamma\ (\lambda < 130\ nm) \longrightarrow CO^* \qquad (a)$$

$$CO^* + CO \longrightarrow C + CO_2 \qquad (b)$$

$$C + CO \longrightarrow C_O \qquad (c)$$

$$C_2O + CO \longrightarrow C_3O_2 \qquad (d)$$

ومن الميكانيكية المبينة سابقًا يتوقع أن يقل منتوج الكمّ لمثل هذا النوع من التفاعلات كلما قل ضغط المادة المتفاعلة، حيث تفقد بعض الجزيئات المهيجة طاقة تهيجها بعملية فلورة ، وذلك في الضغوط المنخفضــــة.

(5) إحلال ليجاند (legand) بآخر كما في المثال التالي :

$$(C_5H_5)Mn\,(C)_3 + h\,\gamma + P(C_6H_5)_3 \longrightarrow CO + (C_5H_5)Mn\,(CO)_2P(C_6H_5)_3$$

حيث تم إحلال (CO) بليجاند آخــر.

(6) الكيتونات :

تمتص الكيتونات دون $\lambda = 300$ nm بقليل ، لذا فبتعرضها إلى ضـــوء طول موجته λ=313 nm فإنها تعاني بعض التغيرات التي تعتمــد علـــى هيكــل الكيتون.

فقد وجد مثلًا بأن تعرض بخار الأسيتون إلى λ=313 nm يــؤدي إلـــى تكون أحادي أوكسيد الكاربون والإيثـــان وقليـــل مـــن الميثـــان وثنـــائي اســـتيل $(CH_3CO)_2$. ولوحظ أن تكوُّن هذه النواتج يعتمد على درجـــة حـــرارة التفاعـــل الكيميائي الضوئي.

فعند إجراء التفاعل في درجة 120 م^o تتكون CO و C_2H_6 مع قليل من CH_4 وأن منتوج كم تكوّن أحادي أوكسيد الكاربون هو واحد. وكلما زادت درجـــة حرارة التفاعل الكيميائي الضوئي تزداد نسبة الميثان على حساب تكـــوُّن C_2H_6. وبناء على هذه المعلومات فقد اقترحت الميكانيكيـــة التاليـــــــــة:

$$CH_3COCH_3 + h\,\gamma\,(313\ nm) \longrightarrow CO + 2^*C \qquad (a)$$

$$2\,CH_3 \longrightarrow C_2H_6 \qquad (b)$$

$$^{*}CH_3 + CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_3COC \qquad (c)$$

والخطوة (c) تكون مفضلة على الخطوة (b) في الدرجات الحرارية العالية، وهذا ما يفسر زيادة نسبة الميثان على حساب نسبة الإيثان.

ولإثبات تكوُّن جذر المثيل الحر خلال التفاعل. فقد لوحظ بأن إضافة مقدار من غاز الأكسجين يؤدي إلى عدم تكون الميثان والإيثان وذلك بسبب تفاعل الأوكسجين مع جذر المثيل الحر.

وعند إجراء التفاعل الكيميائي الضوئي للأسيتون في درجات حرارة أقل من 120° م يقل منتوج كم أحادي أوكسيد الكربون عن الواحد، ومن ضمن النواتج المتكونة هو الثنائي أستيل $(CH_3CO)_2$.

وتكوُّن المركب الأخير يعطي فكرة عن الخطو الأولية في التفاعل (الخطوة a) وعليه فقد اقترح الميكانيكية التالية :

$$CH_3COCH_3 + h\gamma\,(313\ nm) \longrightarrow CH_3\overset{*}{C}O + \overset{*}{C} \quad (a)$$

$$CH_3\overset{*}{C}O + CH_3\overset{*}{C}O \longrightarrow CH_3COCOCH_3 \quad (b)$$

ثنائي أستيل

$$CH_3{*} + CH_3\overset{*}{C}O \longrightarrow CH_3COCH_3 \qquad (c)$$

وفي درجات حرارة أعلى من 120° م بتفكك جذر الأستيل الحر $(CH_3\overset{*}{C}O)$ مكوِّنًا أحادي أوكسيد الكربون وجذر المثيل كما في المعادلة (d):

$$CH_3\overset{*}{C}O \longrightarrow \overset{*}{C}H_3 + CO \qquad (d)$$

ومن الميكانيكية المقترحة المبينة أعلاه يمكن تعليل سبب كون منتوج كم أحادي أوكسيد الكربون أقل من واحد، في درجات حرارة أقل من 120° م، وذلك بسبب الخطوتين (b) ، (c) ، يظهر مما تقدم بأن العملية الرئيسية في التفاعل الكيميائي الضوئي للأسيتون هي تحكم الأصرة (C–C) المتاخمة لمجموعة الكاربونيل.

ويطلق على هذه العملية بتفاعل نورش من النوع - I أو (الأول). أما في الكيتونات التي تحتوى على ذرة هيدروجين في الموقع (γ) من مجموعة الكاربونيل فبالإضافة إلى التفاعل أعلاه، يحدث نوع آخر من التفاعل المبين يعرف بتفاعل نورش من النوع -II (الثاني).

ولتوضيح ذلك يؤخذ التحلل الضوئي لـ 2- بنتانون ($CH_3CH_2CH_2COCH_3$). فعند امتصاص جزيئة 2- بنتانون للضوء تحدث التفاعلات التالية :

$$CH_3COCH_2CH_2CH_3 + h\gamma \begin{cases} \xrightarrow{a} CH_3\overset{*}{C}O + \overset{*}{C}{}_3H_7 \\ \xrightarrow[b]{} C_3H_7\overset{*}{C}O + \overset{*}{C}H_3 \end{cases}$$

ووجد أن حدوث العمليتين (a) و (b) يعتمد على طول موجة الضوء المستخدم، فعند استخدام ضوء بطول موجي طويل تتحطم أضعف الرابطتين (أي العملية a) .

أما في حالة إجراء التهيج باستخدام طول موجة قصيرة حينئذ يمكن للرابطة القوية أن تتحطم كذلك، تفاعل (b). وفي الحقيقة فإن قوة الرابطة تعتمد

على استقرارية الجذور الحرَّة المتكونة. أما تفاعل نورش من النوع -II الذي تعانيه الجزيئة فيمكن توضيحه بالمعادلة التالية :

$$CH_3COCH_2CH_2CH_3 + h\gamma \longrightarrow \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ C=O \quad H \\ H_2C \quad CH_2 \quad CH_2 \end{array}\right]^{\bullet} \longrightarrow$$

$$CH_2{=}CH_2 + CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}CH_2 \longrightarrow CH_3\,COCH_3 \; (c)$$

ونـــــرى في التفاعل السابق، المعادلة (c)، فإن الجزيئة المهيجة تأخـــذ الشكل الحلقي السداسي لأجل تسهيل عملية انتقال ذرة الهيدروجين من الموقـــع (γ) وإلى ذرة الأوكسجين لمجموعة الكاربونيل.

وبسبب هذه العملية تنفصم الجزيئة المهيجة مكونة جزيئة أثيلين وأسيتون. يمكن للمركب الوسطي، المتكون عند انتقال ذرة الأوكسجين، أن يغلق إلى السايكلو بيوتان كما في المعادلة التالية :

$$\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ C=O \quad H \\ CH_2 \quad CH_2 \quad CH_2 \end{array}\right]^{\bullet} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ C\text{-}OH \quad \overset{\bullet}{C}H_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \end{array} \longrightarrow \text{(cyclobutane ring with } CH_3 \text{ and } OH)$$

وبسبب تفاعل نورش من النوع -II فإن بعض الكيتونات المحتوية علـــى هيدروجين في الموقع (γ) تستعمل كعامل استقرارية (stabilizer) في البلاستيكات فمثلًا مركب الأورثو – مثيل بنزوفينون (I) يستعمل كواق للبلاستيكات من تـــأثير الأشعة فوق البنفسجية، ويمكن توضيح دورته كواق من المعادلة التالية :

(1)　　　　(2)

فعند تعرض البلاستيك المحتوي على المركب (1) للأشعة فوق البنفسجية، فإن جزيئات الأورثو – بنزفينون (1) سوف تمتص هذه الأشعة ونتيجة لذلك تعاني عملية انتقال هيدروجين من الموقع (γ) (مجموعة المثيل في الموقع أورثو) وإلى ذرة الأوكسجين لتكون المركب الوسطي (2) .

وبما أن الأخير (2) هو الشكل الأينولي للكيتون (1)، لذا فإنه وبإجراء عملية كيميائية لا ضوئية يحرر المادة الأولية (1)، ويمكن لهذه العملية أن تعاد عدة مرات وبذلك يجنب البلاستيك التلف.

وتسلك الألدهيدات، والأحماض ، والأسترات والأنهايدرات التفاعلات الكيميائية الضوئية نفسها التي تعانيها الكيتونات وعلى سبيل المثال فإن مادة المثيل بيوتيرت، عندما تعاني تحللاً ضوئيًا تعطي النتائج التالية :

$$CH_3CH_2CH_2CO_2CH_3 \xrightarrow{h\gamma\ (\lambda < 250\ nm)}$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2CO^{*} + CH_3CO^{*}$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2^{*} + CO_2 + \overset{*}{C}H_3$$

$$\longrightarrow C_2H_4 + CH_3CO_2CH_3$$

التصوير الفوتوغرافي Photography

يتكون الرق المستعمل للتصوير من صفيحة، بلاستيكية أو زجاجية، مطلية بمستحلب (Emulsion) من مادة حساسة للضوء كيلورات بروميد الفضة الدقيقة أو خليط من بلورات بروميد الفضة ويوديد الفضة.

ويصنع المستحلب، عادة من دقائق بلورات بروميد الفضة المعلقة في محلول جيلاتيني. ولأجل الحصول على رق بحساسيات خاصة يضاف إلى المستحلب أنواع خاصة من المركبات الكيميائية.

إن العملية الكيميائية الضوئية الأساسية في تكوين الصورة على الرق هي تحول بروميد الفضة إلى فضة كما في المعادلة :

$$Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag$$

وتعتمد عملية التصوير – أي تكوين الصورة – على المدة الزمنية التي يعرض فيها الرق إلى الضوء بواسطة آلة التصوير فإذا عرض الرق لفترة زمنية طويلة نسبيًّا فعند ذلك يتحول جميع بروميد الفضة إلى فضة.

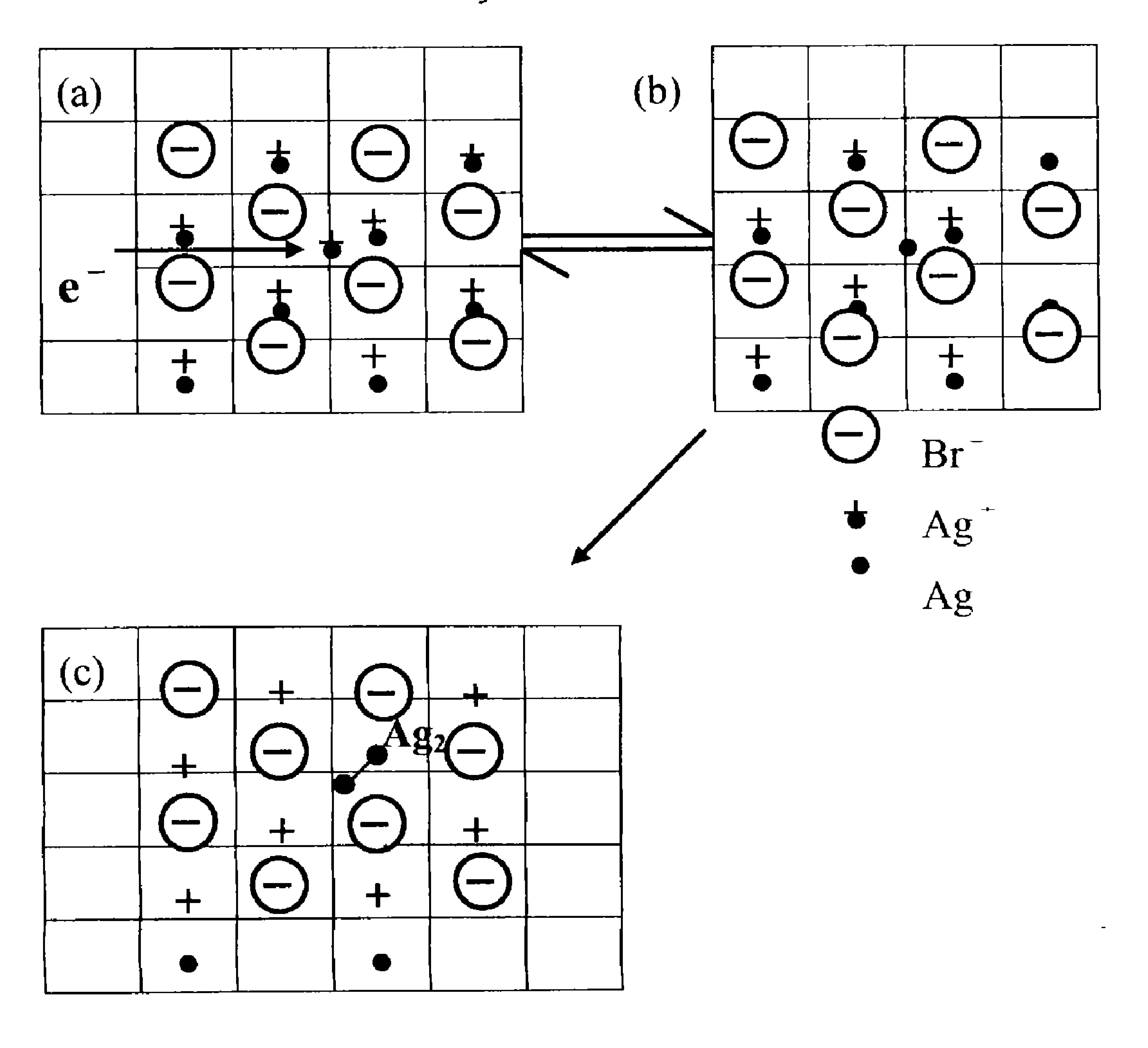
ولا تتكون في هذه الحالة أية صورة. لذا ففي عملية التصوير يعرض الرق للضوء لمدة زمنية قصيرة وبذلك يتحول جزء من بروميد الفضة إلى فضة مكوّنًا صورةً غير مرئية كامنة (latent image).

ويعامل الرق بعد ذلك بمادة مختزلة (كالهيدروكوينون أواوكزلات الحديدوز) لفترة زمنية معينة لأجل تحول قسم آخر من AgBr إلى Ag. في هذه العملية الأخيرة تسلك الصورة الكامنة (المتكونة من الفضة المترسبة) كمحفز للاختزال ولذا تترسب الفضة حيث توجد الصورة غير المرئية.

يراعى في عملية معاملة الرق بالمادة المختزلة عـدم إطالـة المـدة وإلا ترسبت جميع الفضة، وعند ذلك لا تتكون أية صورة. بعد عملية الإختزال تجـرى عمليةً أخرى تعرف بعملية تثبيت الصورة .

وتتم في هذه العملية إذابة AgBr المتبقي على الرق وذلك بمعاملة الـرق بمحلول خاص مثل محلول ثايو سلفات الصوديوم (الهايبو). وفي النهايـة تتكـون صور للفضة المترسبة وبنسب تعتمد على مقدار الضوء المتسلم من قبل ذلك الجزء من الرق، حينذاك يكون الفلم جاهزًا للطبع.

قبل الدخول إلى موضوع ميكانيكية التفاعلات التي تـؤدي إلـى تكـون الصورة، لابد من إعطاء فكرة عن التركيب البلوري لبروميد الفضة.



إن بروميد الفضة عبارة عن مادة جامدة وبتركيب بلوري مـــن أيونـــات الفضة (Ag^+) والبروم (Br^-). وبمـــا أن البلورة تتكون من مائع وتجمع عشوائي للأيونات، فإنه بالإضافة إلى وجود مناطق انتظام في الـــشبيكة البلوريـــة (تـــشابك منتظم من صفوف من الأيونات) فهناك فراغات وأخرى تحتـــوى علـــى أيونـــات بينية . انحصرت في هذه الأماكن بين صفوف الـــشبيكة (a) [الـــشكل الـــسابق] . ووجود هذه الفراغات يسبب تشوهات Defects في التركيب البلوري، إذ تكوُّن هذه الأيونات البينية والفراغات عيوبًا في البللورة تكـــون بمثابـــة المـــصيدة (Trap) لاصطياد الإلكترونات المارة. وتكون هذه المناطق جوهريـــة لتكـــوين الـــصورة الكامنة.

أما كيفية تكوّن الصورة الكامنة فيمكن توضيحها استنادًا إلى نظرية ميتشل (Mitchell) وموت (Mott). وتنص هذه النظرية علـــى أن التفاعـــل الكيميـــائي الضوئي الأولي هو تكوين ذرة بروم وإلكترون بفعل الضوء الـــساقط كمـــا فـــي المعادلة التاليـــــــة :

$$Br^- + h\gamma \longrightarrow Br^* + e^-$$

وهـــــذا الإلكترون المتحرر نتيجة امتصاص الفوتون إما أن يتحـــد مـــع ذرة البروم فيسير التفاعل عندئذ بالاتجاه المعاكس، أو أن يـــسير خـــلال الـــشبيكة البلورية فيقع في منطقة تشوه تحتوي على أيون فضة فيتحد معه مكونًا ذرة فضة.

وتعرف هذه الذرة بالبقعة الممهدة للصورة (Pre-image speck) ويمكن توضيح العملية المبينة أعلاه في الشكل السابق a ، b:

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow \dot{A}g$$

وتكون ذرة الفضة غير مستقرة إذ يمكن أن تؤدي إلى تكوين أيون مرة ثانية، كما في الشكل السابق a ، b وتحصل على الطاقة اللازمة من طاقة الاهتزاز في البلورة، ولذلك يكون عمر البقعة الممهدة للصورة قصير جدًا ويمكن إطالته بتخفيض درجة الحرارة.

وتحدث الخطوة الثانية في عملية تكوين الصورة عندما يصل إلكترون ثاني إلى البقعة الممهدة للصورة أو بالقرب منها مؤديًا إلى تكوين ذرة فضة ثانية وعند ذلك تتكون الصورة الجزيئية.

$$Ag + Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag_2$$

كما في الشكل السابق b ، c.

ولقد وجد أن استقرارية Ag_2 هي أكثر من استقرارية Ag في درجات حرارة الغرفة. والخطوة الثالثة تبدأ عندما يتحد Ag_2 مع أيون فضة مجاور مكونًا الأيون غير المستقر Ag_3^{+} وهذا بدوره يتحد مع الإلكترون الثالث الذي يصل إلى تلك المنطقة.

$$Ag_2 + Ag^{+} \rightleftharpoons Ag_3^{+}$$

$$Ag_3^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag_3$$

كما يتحد Ag_3 بسهولة مع أيون فضة آخر مكونًا الأيون المستقر الهرمي Ag_4^{+}، وهو الصورة الكامنة.

$$Ag_3 + Ag^{+} \longrightarrow Ag_4^{+}$$

ولقد تبين مما سبق أن لكل إلكترون متحرر تتكون ذرة بروم. بما أن أيون البروم في المشبك البلوري يكون محاطًا بأيونات الفضة الموجبة، لذا فعند تحرر الإلكترون وتكون ذرة البروم المتعادلة تتكون مواضع (فجوات) تحمل شحنة موجبة كما هو مبين في [الشكل التالي a].

وتنزح هذه الفجوات إلى سطح البلورة بعملية انتقال إلكترون من أيون البروم المجاور لذرة البروم والقريب إلى سطح البلورة. يمكن أن تؤدي هذه الفجوات الموجبة عند وصولها إلى سطح البلورة إلى إتلاف الصورة الجزئية كما هو مبين في المعادلة التالية:

$$Ag_2 + Br^* \longrightarrow Ag + Ag^+ + Br^-$$

الفجوة الموجبة

$$Ag \longrightarrow Ag^+ + e^-$$

لذا فوجود كميات ضئيلة من الكبريت في جيلاتين المستحلب يساعد في عملية التصوير. وعمل الكبريت هنا هو لتكوين Ag_2S على سطح البلورة والذي بدوره يتحد مع ذرة البروم (فى الفجوة الموجبة) وبذلك يحمي الصورة الجزيئية، كما هو مبين في المعادلة التالية:

$$Ag_2S + Br^* \longrightarrow Ag^+ + Br^- + AgS$$

الفجوة الموجبة

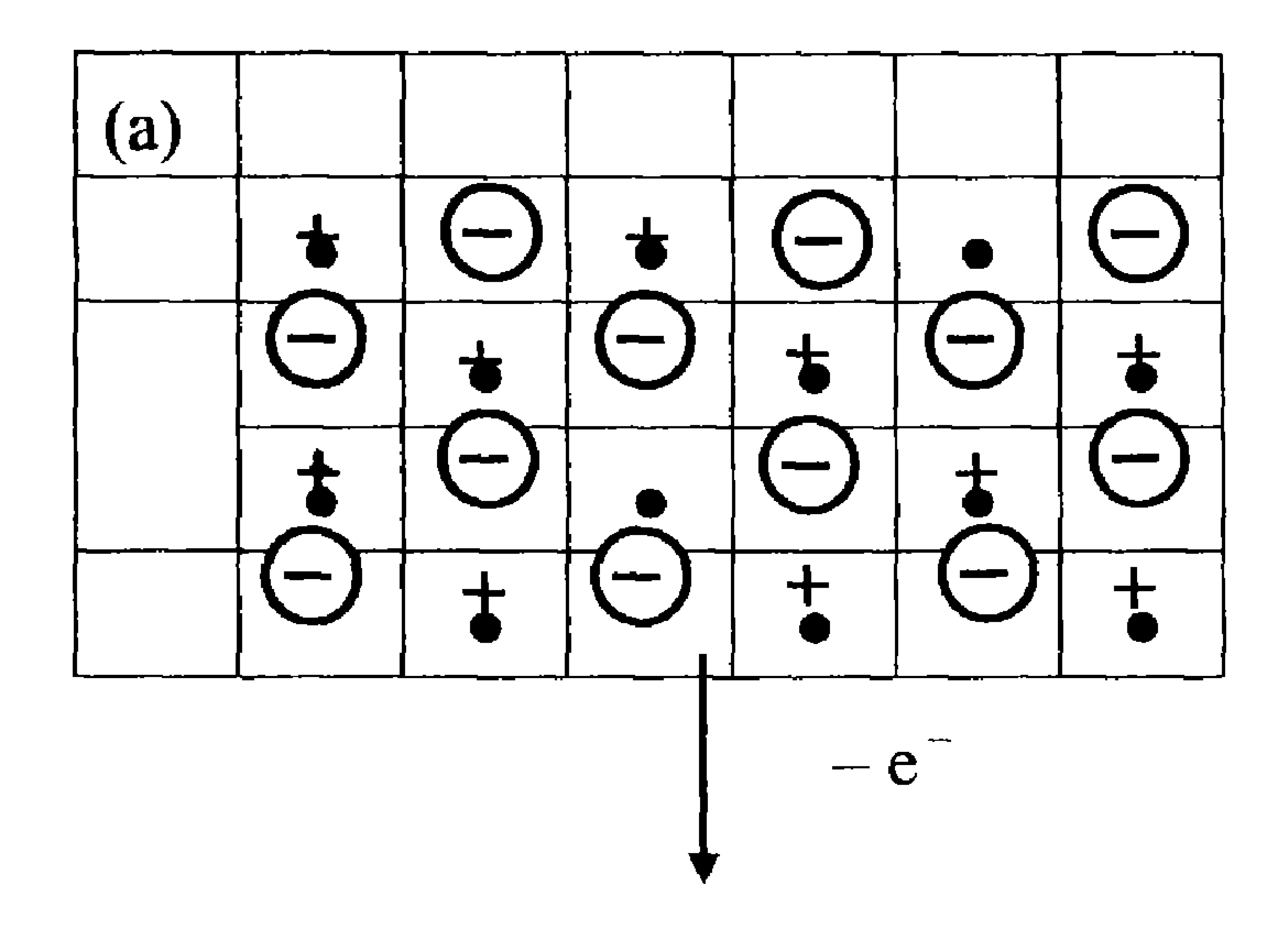
أما بخصوص عملية التحميض أو تثبيت الصورة فهي في الحقيقة عبارة عن عملية تحفيز تحدث مع جميع الحبيبات المعلقة في المستحلب والمحتوية على الصورة الكامنة. إن عمل المثبت ينحصر في تجهيز الإلكترونات لنمو الصورة كما يظهر في المعادلة التالية:

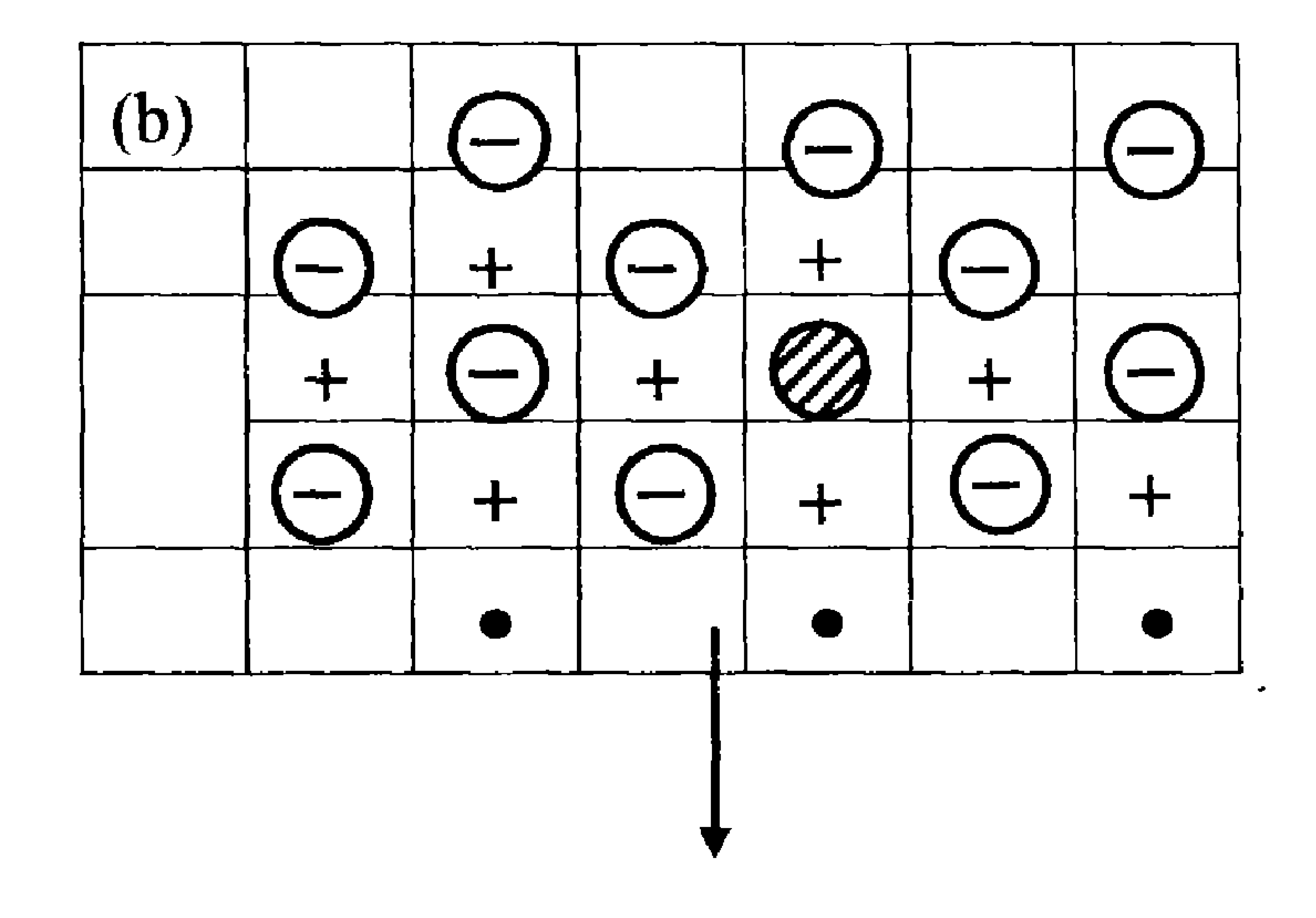
$$Ag_4^+ + e^- \longrightarrow Ag_4$$

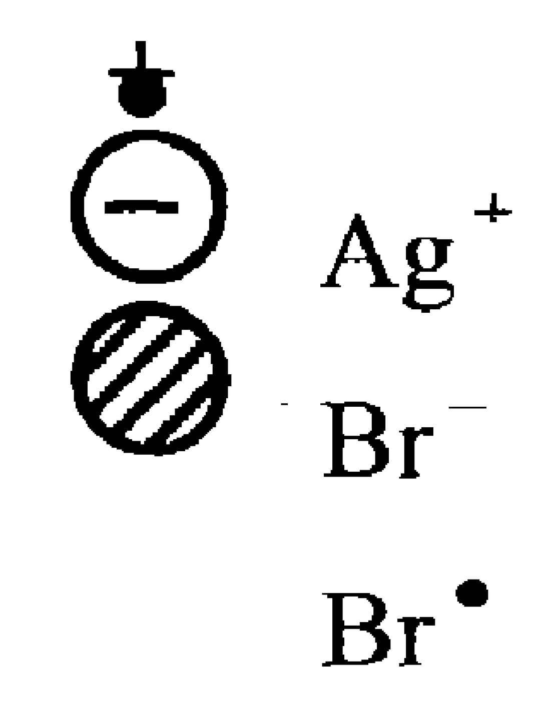
ومن خواص الفضة عندما تكون في تماس مع بلورة بروميد الفضة، أنها تتحد مع أيون الفضة مكتسبة بذلك شحنة موجبة كما هو مبين في المعادلة التالية:

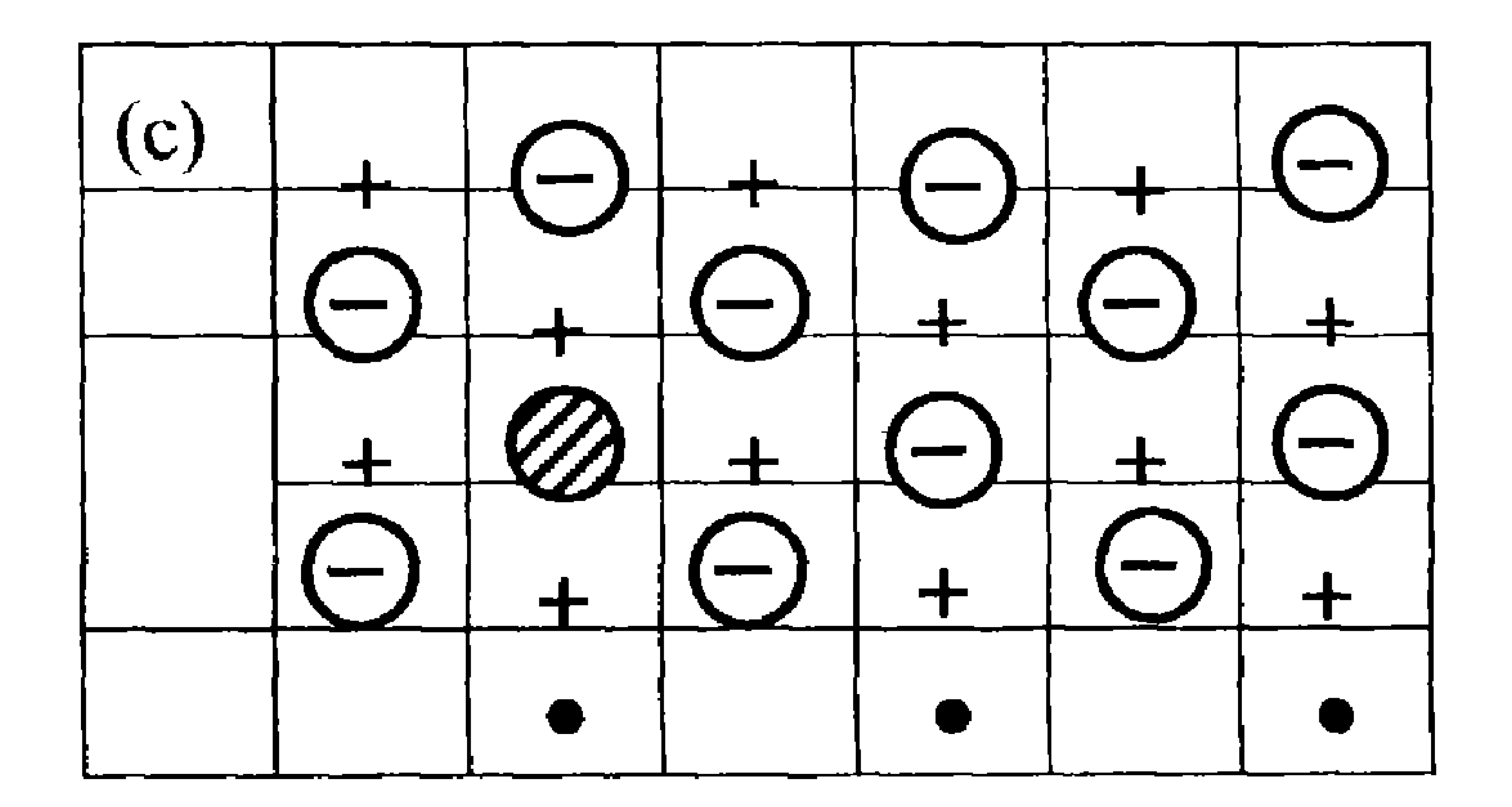
$$Ag_4 + Ag^+ \longrightarrow Ag_4^+$$

وبهذه الطريقة تستمر العملية وتتكون الصورة.


(a)
– e⁻


(b)


Ag⁺
Br⁻
Br•


(c)

التركيب الضوئي Photosynthesis :

تعد عملية التركيب الضوئي أحد أهم التفاعلات الكيميائية الضوئية التي تحدث في الطبيعة، وهي تعد كذلك من التفاعلات المحسسة ضوئيًّا.

وهنا تعمل صبغة الكلوروفيل (a) (المحسس) على تفاعل ثنائي أوكسيد الكاربون والماء بفعل ضوء الشمس لتكوين مواد كربوهيدراتية كما في المعادلة:

$$CO_2 + H_2O + h\gamma \rightleftharpoons \frac{1}{6}(C_6H_{12}O_6) + O_2$$

ويحتاج التفاعل المبين أعلاه إلى طاقة تنشيط تساوي 468.2 كيلو جول لتفاعل مول واحد من CO_2، أي امتصاص ضوء طول موجته 230 nm أو أقل، ومثل هذه الأشعة لا تصل إلى الأرض من ضوء الشمس.

ولكن مع ذلك تحدث عملية التركيب الضوئي في النباتات الحية بوجود صبغة الكلوروفيل (a) وضوء طول موجته 700 nm، أي الضوء الأحمر الذي يجهز طاقة تساوي 167.2 كيلو جول/مول. لذلك يظهر أن عملية التركيب الضوئي عملية معقدة وتشمل على خطوات عديدة.

وإذا كانت عملية التركيب الضوئي تحتاج إلى 468.2 كيلو جول لتفاعل مول واحد من CO_2، فإن أعلى منتوج كم متوقع نتيجة امتصاص الضوء الأحمر هو $\left(\frac{167.2}{468.2}\right)$ ، أو 0.35 ، أي تفاعل 0.35 جزيئة من CO_2 (أو تكون 0.35 جزيئة من O_2) لكل فوتون ممتص.

وقد دلت التجارب العملية باستعمال الضوء الأحمر، أن تفاعل جزيئة واحدة من CO_2 أو تكون جزيئة واحدة من O_2 يحتاج إلى امتصاص 8-10 فوتونات من الضوء أي إن منتوج الكم يتراوح بين 0.1 – 0.125.

البــاب الخامس

مراجعة عامـة للكيمياء الضوئية

1- قوانين الكيمياء الضوئية :

من المعلـــوم أن الضوء هو أحد صور الطاقة ويمكن تفسير خواصه من خـــلال نظريـــــــــة الموجـــــــــة (Wave theory) ونظريــــــــة الكـــم (quantum theory) .

وطبقاً لنظرية الكم، فإن الطاقة الممتصة أو الطاقة المشعة من الجزيئة هي ذات كمية ثابتة يطلق عليها اصطلاح photon أو quanta ويمكن التعبيـــر عـــن طاقته بالمعادلة التالية:

$$E = hV = \frac{hC}{\lambda} \qquad (1)$$

حيث إن :

سرعة الضوء = C .

الطول الموجي = λ .

ثابت بلانك = h.

ويمكن استخراج الطول الموجي لجزيئة ذات كتلـــة تـــساوي (m) ولهـــا سرعة تساوي (v) بالقانون التالي:

$$\lambda = h/mv \qquad (2)$$

هنـــــــاك قوانيـــن أخـــــــــرى منها قانون جروتس وداربر Grotthus & Draper الذي ينص على " أن الضوء الممتص هو السبب الوحيد في حـــدوث العمليات الكيميائية الضوئيـــــة".

أمـــــا قانــــــون ستارك وإينشتاين Stark & Einstein فينص علـــى " أن الجزيئة لها القدرة على امتصاص فوتون (Photon) واحد من الضوء ينتج عن ذلك جزيئة ذات طاقة عالية (متهيجة) ومنها تحصل العمليات الفيزيائية الـضوئية والعمليات الكيميائية الضوئيـــــة ".

والملاحظ في إشعاع بعض المركبات أن جزءًا من الضوء سوف يمتص بينمـــا يحدث انعكاس للجــــزء المتبقي أو انكسار داخل الحيــز أو النفوذ من ذلــك الحيــز بالشعاع النافـــذ، ولهــــذا وضع قانون بيـــر – لمبـــرت Beer-Lambert الذي ينص على :

" إن امتصاص الجزيئة لضوء ذي تردد قدره λ يعتمـــد علـــى تركيـــز الجزيئات داخل المحلول (C mole/cm^3) ويعتمد علـــى مـــسار الــضوء داخـــل المحلول (Path length) ".

حيث إن $\text{Log}\ \frac{I_o}{I}\ EC$

I_o = شدة الضوء الساقط على المحلول

I = شدة الضـــوء النافذ من المحلول

E = dm^3 mol^{-1} cm^{-1} معامل التمدد

L = طول مسار الضوء داخل المحلول

ويمكن التعبير بصورة أخرى عن العلاقة ذاتها بما يلي :

$$\text{Log}\ \frac{I_o}{I} = A$$

حيث A تمثل الامتصاص Absorbance.

2- ناتج الكونتم Quantum Yield :

وطبقـــــاً لقانون ستارك وإينشتاين Stark–Einstein فإن شدة حصول عملية فيزيائية ضوئية أو عملية كيميائية ضوئية تحـــــدث بعد حصول عمليـــــة الامتصاص، يمكن أن تقـــــاس بمقـــدار حاصل الكونتم (Quantum Yield)، ϕ.

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات التي تعاني تغيرًا معينًا}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}}$$

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات التي تعاني إشعاع الفلورة}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}}$$

$$\phi = I_o / I_a$$

حيث إن :

I_f = شدة الضوء المشع مع الجزيـــئات

I_a = شدة الضوء الممتص من الجزيئات

ولما كان عدد الفوتونات الممتصة تساوي عدد الجزيئات التي تعاني مـــن بعض التغيرات كالفلورة والتفاعل الكيمياوي وفقدان الطاقة على شكل حرارة بعملية تحول داخلي (Internal conversion) أو الانتقال إلى مستوى طاقة آخر بعملية (intersystem crossing) لذلك فإن :

$$\phi_{Total} = \phi_P + \phi_T + \phi_{ic} + \phi_P + \ldots = 1$$

أي إن :

$$\Sigma\, \phi\, (\text{العملية الأولى}) = 1$$

3- سرعة التفاعلات الضوئية :

Velocity of Photochemical reaction

يمكن أن نعرف حاصل الكونتم (Quantum Yield) بواسطة سرعة ذلك التفاعل الكيميائي، بدلًا من ترك عدد الجزيئات أو عدد الفوتونات الممتصة من قبل تلك الجزيئات، إن شدة الضوء المشع I يعني الطاقة لكل ثانية ويمكن أن يمتص جزءًا من هذا الضوء، وعبر عنه بـ (I_{abc}) الضوء الممتص فحيث إنه عبارة عن شدة الضوء الممتص لكل وحدة زمن ووحدة حجم.

$$A + h\,v \longrightarrow \text{Product} \qquad (1)$$

ولهذا يكون :

$$\phi_0 = \frac{d[A]/dt}{I_{abs}} \qquad (2)$$

ولزيادة الإيضاح فإنه يمكن اعتبار حاصل الكونتم Primary Quantum yield مساويًا ϕ_P وهو تكوين الحالة الوسطية الفعالة لذلك.

لابد أن يساوي I_{abs} سرعة ابتداء التفاعل الكيميائي الضوئي ϕ_P.

ويمكن شرح ذلك بالمعادلة التاليـــة :

$$\frac{\phi_o}{\phi_P} = \frac{\text{سرعة اختفاء المواد المتفاعلة}}{\text{سرعة ابتداء التفاعل}} = v \qquad (3)$$

ولهذا يصبح مقدار v مساويًا لطول السلسلة Chain Length في التفاعلات المتسلسلة (Chain Reaction) وعليه فإن شعاع بعض التفاعلات بالأشعة فوق البنفسجية (UV) سوف يؤدي إلى بدء تفاعلات متسلسلة تؤدي بدورها إلى تكوين مركبات لا يمكن حدوثها بإعطاء التفاعل طاقة حرارية مجردة.

ومن الأمثلة على التفاعلات الضوئية هو إشعاع غاز الأوزون O_3 بواسطة أشعة الضوء الحمراء كما يلي :

$$O_3 + h\nu_{red} \xrightarrow{\phi_1} O_2 + O \qquad (4)$$

$$O + O_3 \xrightarrow{\phi_2} 2\,O_2 \qquad (5)$$

$$O + O_2 + M \xrightarrow{\phi_3} O_3 + M \qquad (6)$$

ولدراسة ميكانيكية هذا التفاعل يجب أن تأخذ بنظر الاعتبار كون الأوكسجين الذري (O) بأنه فعَّال وله القدرة على بدء سلسلة من التفاعلات التي أحدثها الإشعاع الضوئي.

$$\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2\phi_1 K_2[O_3]}{K_2[O_3] + K_3[O_3][M]} \qquad (7)$$

أو

$$\phi_o = \frac{d[O_3]/dt}{1_{abs}} = \frac{2\phi_1 K_2[O_3]}{K_2[O_3] + K_3[O_2][M]}$$

ويمكن كتابة المعادلة السابقة بالترتيب نجد أن :

$$\frac{1}{\phi_O} = \frac{1}{2\phi_1}\left(\frac{1 + K_3[O_2][M]}{K_2[O_3]}\right) \qquad (8)$$

فمن الدراسة الميكانيكية لهذا التفاعل وتفاعلات أخرى يمكن استنتاج أسس هذا التفاعل من خلال اعتماد المواد المتكونة على سرعة ذلك التفاعل الضوئي.

التفاعلات الكيميائية الضوئية الثانوية :

Secondary Photochemical Reactions

عند إشعاع بعض التفاعلات الكيميائيـــة فإنه غالبًا ما تشترك أكثـــر مـــن مادة واحدة وعند هذه الحالة يُجرَى التفاعل بمشاركة مادتين متفاعلتين ويسمى مثل هذا التأثير الضوئي على التفاعل بالتفاعلات الكيميائيـــة الضوئية الثانوية.

ومن أحسن الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات التفاعل التالي :

$$C_6H_6 + h\nu \longrightarrow [C_6H_6]^{\bullet}$$

الحالة المثارة

$$[C_6H_6]^{\bullet} + \text{(Cis-But-2-ene)} \longrightarrow C_6H_6 + \text{(Cis-But-2-ene)}^{\bullet}$$

تفاعل كيميائي ثانـــــوي.

إن مثل هذه العمليات الضوئية تسمى بالإخمال أو الإطفـــاء Quenching حيث تسمى إخمال الانبعاث Quenching of Emission أو إخمال التفاعـــــــل (Quenching of Reaction).

التأثير الضوئي الكهربائي Photoelectric Effect :

يحدث هذا النوع من التأثير نتيجة تصادم سطوح بعض العناصر بأشـــعة ذات طول موجي قصير مما يؤدي إلى انبعاث الإلكترونات من سطح هذه العناصر

وعند انبعاث هذه الإلكترونات ذات سرعة تتناسب مع الطول الموجي المسلط على سطح العنصر.

وبهذا فإن عدد الإلكترونات المنطلقة تتناسب طرديًا مع شدة الضوء الساقط وكذلك فإن الطاقة الحركية للإلكترونات تتناسب مع تردد الضوء وعليه نجد:

الطاقة الحركية للإلكترونات = $E = hv = W_O + {}^1/_2\, m_e V^2$

كتلة الإلكترون = M_e ، مقدار الفوتون الممتص = hv

أقل طاقة ممكنة لإزاحة الإلكترون من ذرة العنصر = W_O

وبإختصار فإن hv – أي: الفوتون الممتص – تتغير قيمته من عنصر لآخر ويمكن ملاحظة ذلك من سرعة الإلكترونات المنطلقة عند إشعاع مجموعة من العناصر بالقيمة نفسها من الفوتونات.

امتصاص الأشعة الضوئية :

عندما تتعرض الذرة إلى إشعاع معين فإن أحد الإلكترونات في المدار الخارجي يكون مؤهلًا لامتصاص هذه الطاقة والانتقال إلى مدار آخر وهذا يحدث طبعًا عند امتصاص مقدار معين من الطاقة الضوئية يسمى بالفوتون.

وفي حالة فقدان الإلكترونات لهذه الطاقة فإنه سوف يعود إلى حالته الأصلية مع فقدان الفوتون نفسه على شكل إشعاعات، ولما كانت المدارات حول الذرة مختلفة الطاقة لذلك فإن الإشعاعات من الذرات تكون على شكل خطوط ذات قوى تتفاوت في مقدار الطاقة لكل منها كما هو في سلسلة إشعاعات الهيدروجين

(Emission Lines of Hydrogen) ويمكن حـــساب الطـــول المـــوجي لهـــذه الإشعاعات كالآتي:

$$\lambda = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right)$$

$n_1 = 3, 4, 5,$

R = ريد بيرج (Rydberg Constant)

أما بالنسبة إلى الامتصاص الذي يحدث من قبل جزيئة ذات ذرتين فـــإن عملية الامتصاص تكون مصحوبة بما يلي :

1- تغيـــر في الطاقـــــة التي تؤدي إلى حـــدوث (دوران) (Rotation) فـــي الجزيئة.

2- تغير في ذبذبة الجزيئية (Vibration).

3- تغير في مستوى طاقة الجزيئة (Excitation).

وبهذا يمكن أن تتوزع الطاقة الممتصة على هذه المحاور الثلاثة والتـــي تختلف عما يحدث في حالة وجود ذرة واحدة، وما يحدث في حالة الجزيئة متعـــددة الذرات فإن عملية الامتصاص للأشعة تكون مصاحبة بالتغيرات التي حدثـــت فـــي حالة الجزيئـــة ثنائيـــة الذرة، وبالإضافة إلى ذلك فـــــإن :

1- نوعية الطاقة الاهتزازية تختلف باختلاف التركيب للجزيئة يسمى (Mode of Vibration).

2- اختلاف نوع التوزيع في الطاقة الممتـــصة نتيجـــة لاخـــتلاف المجـــاميع المتواجدة.

وهذا بدوره يؤدي إلى اختلاف نوعية الامتصاص وعليه فإن امتـصاص الطاقة في الجزيئة متعددة الذرات يؤدي إلى :

أ – انتقال الإلكترون من π^* $\longrightarrow$ π

ب– انتقال الإلكترون من δ^* $\longrightarrow$ δ

ج – انتقال الإلكترون من π^* $\longrightarrow$ n

ومن البديهي فإن مثل هذه الانتقالات في الجزيئة متعددة الـذرات تكـون مصحوبة بتغير في مقدار الطاقة الممتصة.

وهناك سببٌ آخر في حدوث هذه الانتقالات (Transition) هو نوعيـة التماثل في الجزيئات الثنائية الذرة والجزيئات متعددة الـذرات، ويلعـب هـذا السبب دورًا كبيرًا في النوع الأخيـر عنـد الانتقال من الحالة المستقرة (الحالـة التي لها أقل طاقة) (Ground State) إلى الحالة المتهيجة أو النشطة (Excited State) .

ولهذا فإن الانتقال بين الجزيئات إلى الحالة النشطة يعتمد علـى الحالـة الأولية والحالة النهائية للجزيئة فيجب أن يكون للحالتين التماثل نفسه وإلا فلا يمكن حدوث الانتقال، ويمكن الاعتماد على تفسير هذه الظاهرة على قاعـدة (قـوانين الاختيار) (Selection Rules) أي إن الانتقال يحدث كالآتـي :

$$S_o \longrightarrow \overset{*}{S}$$

Singlet State — Singlet Excited State

الحالة الأحادية المستقرة — الحالة الأحادية المتهيجة

وبالمثل نجد أن :

$$S_o \longrightarrow \overset{1}{T}$$

Singlet state — Triplet Excited State

الحالة الأحادية المستقرة — الحالة الأحادية المتهيجة

وفي الحالة الأخيرة لا تتم عملية الانتقال ما لم تتواجد بعض الأسباب التي تساعد ولو بشكل جزئي على حدوث الانتقال ومنها :

1- بازدياد الوزن الجزيئي للجزيئة أو وجود ذرة عنصر ذات وزن جزيئي عالي في الجزيئة متعددة الذرات يؤدي إلى زيادة أزواج البرم – المدار Spin-Orbit Coupling وهذه تؤدي إلى عامل مزج بين الحالتين، عام التشويش Perturbation Factor ويمكن حسابه من المعادلة :

$$\lambda = \frac{\Psi_s^o \; H_{so} \; \Psi_T dt}{I}$$

ψ_s^o = الدالة الموجبة للحالة المستقرة الأحادية

ψ_T = الدالة الموجبة للحالة المتهيجة الثلاثية

λ = عامل المزج Mixing Factor

H_{SO} = عامل هاملتونيان Hamiltonian Operator

$$\psi_T = \psi_T^o + \lambda \psi_s^o$$

حيث إن الدالة الموجبة إلى الحالة غير النقية من الحالة الدالة الموجبة الثلاثية المشوشة (Wave function of the perturbed triplet) وعليه يمكننا الاستنتاج بأن حالة الجزيئة يمكن أن تصبح أحادية بحتة (Pure Singlet) أو تكون ثلاثية بحتة (Pure Triplet) .

ويلعب هذا النوع من المزج وكميته دورًا أساسيًا في حدوث الانتقال من (الأحادية – الثلاثية) Singlet → Triplet وبالعكس ولكن بنسبة قليلة، أما إذا حدث الانتقال بين حالتين متشابهتين فإن ذلك يمكننا لعدم مخالفته قوانين الاختيار (Selection Rules).

ولما كانت دالة الموجة لها خاصة دالة البرم Spin Function إضافة إلى دالة الفراغ Space Function فإن حدوث انتقال الممثل بالمقـدار عـزم انتقـال . متكامل (Transition Moment Integral) يجب ألا يساوي صفرًا وإلا أصـبح الانتقال غير محتمل.

$$m = \int Q_1 M \psi_2 dt = 0$$

وإذا أدخلنا خاصة دالة الموجة فإن (m) يأخذ المقدار التالي :

$$m = \int \psi_1 \text{ Spin } M \psi_2 \text{ Spin } \partial\tau + \int \psi_1 \text{ Space } M \psi_2 \text{ Space } \partial\tau$$

ونتيجة لذلك فقد لخص العالم (Platt) القواعد التي يمكن أن يحدث فيهـا عدم انتقال أو ممانعة (Forbiddness) للجزيئة ذات الذرات المتعددة.

في الانتقال الممثل $\pi \pi^*$ والذي من خصائص ذراته وجود قـوة المهتـز (Oscillator Strength) F_A والمساوى إلى وحدة كاملة (Unity) فإن أي انتقال آخر له قوة المهتز (Oscillator Strength) يمكن تمثيله بالمقدار التالـــي :

$$F = f_s f_o f_m f_e F_A$$

حيث إن عامل احتمالية الممانعة السبب من البروم

f_S = الممانعة المغزلية .

f_O = الممانعة المتداخلة.

f_m = الممانعة الوقتيـة.

f_P = الممانعة الجزيئية.

2- الإشعاع الانتقالى من الحالة المتهيجة (المنشطة) :

يحـــــدث الانتقال من الحالة المستقرة (Ground state) للجزيئة إلـــى الحالة المتهيجة (Excited state) ما لـم تكـن هنـاك ممانعـة (Forbidden transition) في الانتقال وعند ذلك تكون احتمالية الامتصاص تـساوي احتماليـة الإشعاع .

$$B_l u = Bu_l = C^2 Au_l / 8 \Pi hv^3 \qquad (1)$$

احتمالية الامتصاص   احتمالية الإشعاع

Au_l = السرعة النوعية للانبعاث.

ومن المعادلة :

$$Au_l = \frac{8\pi hv^3 n^3}{C^3} Bu_l \qquad (2)$$

$$Au_l = 1 / Cu_l$$

حيث إن Cu_l ترمز إلى نصف حياة التفاعل لإشعاعية الفلورة.

Fluorescence life time

$$Cu_l = 1/ K_F$$

عندما يمر K_F عن ثابت سرعة التفاعل من الأس الأحادي وكذلك يمكـن ربط Cu_l بالمقدار Co والذي يمثل نصف حياة التفاعل للإشعاع ويمكن إيجاده من منحنى الامتصاص.

$$1/Co = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \int \frac{(2v^l - v^l)^3}{V^-} E\, dv$$

V^- = Wave number of 0.0 band transition

وكذلك :

$$to = \frac{10^{-4}}{E_{max}}$$ (بصورة تقريبية وعامة)

ميكانيكية الفلورة، أنواعها ، إخمادها :

- تحدث عملية الفلورة (fluorescence) عندما تصل الجزيئة إلى وضع التنشيط (Excite State) ومنها تحدث عملية الفلورة كأحد العمليات التشعيعية ويختلف زمن المشع (Radiative life time) من مركب إلى آخر ويعتمد على ثابت سرعة حدوث الفلورة K_F.

$$to = 1 / K_F \qquad (1)$$

أما t فيعتمد على جميع العمليات التي تنشأ من الحالة المنشطة (المتهيجة).

$$t = \frac{1}{K_F + K_{iC} + K_{iCS} + K_r +---} = \frac{1}{\Sigma K_i} \qquad (2)$$

حيث تمثل المعادلات التالية عملية امتصاص الجزيئة A لفوتون واحد ثم حدوث العمليات التشعيعية وغير التشعيعية.

Rate	
$A + hv \xrightarrow{I_a} A^{1*}$ (absorption)	I_a
$A^{1*} \xrightarrow{K_f} A + hv_F$	$K_f [A^{1*}]$
$A^{1*} \xrightarrow{K_{iSC}} {}^3A$	$Kf_{iSC} [A^{1*}]$
$A^{1*} \xrightarrow{K_{iC}} A$	$K_{iC} [A^{1*}]$
$A^{1*} \xrightarrow{K_r}$ Product	$K_r [A^{1*}]$

من خلال التجارب وجد أن شدة الفلورة تعتمد في قيامها على شدة الشعاع المنبعث والشعاع الممتص ويسمى بحاصل الكوانتم للفلورة.

حاصل كوانتم الفلورة (Quantum yield of fluorescence = ϕ_F)

$$\phi_{Fo} = \frac{I_e}{I_a} = \frac{\text{عدد الفوتونات الناتجة من الفلورة}}{\text{شدة الضوء الممتص}} = \frac{K_f}{\Sigma K_i} \quad (3)$$

ويرمـــز ϕ_{Fo} إلى حاصل الكونتم للفلورة بدون وجود مؤثـــر علـــى شـــدة الفـــلورة.

$$\phi_{Fo} = \frac{K_f}{\Sigma K_i} = \frac{t}{to} \quad (4)$$

أى إن :

$$\phi_{Fo}\, t_o = t \quad (5)$$

ولكن لو وجد مركب آخر يعمل على سلب طاقة التنشيط بحدوث انتقـال الطاقة من المركب المنشط إلى المركب الآخر Energy transfer، فـإن العمليـة تكون ثنائية ويطلق على المركب السالب للطاقة Quencher.

$$^1A^* + Q \rightarrow [A^{\delta(+)} ---- Q^{\delta(-)}] \rightarrow Q^* + A \quad (6)$$

وبهذا يدخل عامل آخر يؤثر على مقدار ϕ_F كما يلي :

$$\phi_F = \frac{K_f}{\sum K_i + K_q[Q]} = \frac{K_F}{K_F + K_{iSC} + K_{iC} + K_r + K_q[Q]} \quad (7)$$

$$\frac{\phi F^O}{\phi F} = \frac{K_i + K_q[Q]}{\sum K_i}$$

$$\frac{\phi F^{O}}{\phi F} = 1 + \frac{K_q[Q]}{\sum K_i}$$

$$\frac{\phi F^{O}}{\phi F} = 1 + K_q\, t_{(Q)}$$

فعند معرفة مقدار t لهذا المركب يصبح من السهولة حساب ثابت سرعة الإطفاء للفلـورة، Quenching rate constant $[Ka]k_q$ وحيـث إن k_q يمكـن حسابه من نظرية التصادم المسماه نظرية Debye.

$$K\,q = [4\Pi\, S_{AB}\,(D_A + D_B) \times 10^{3}]\ mol^{-1}\ sec^{-1}$$

عندما ترمز D إلى معامل الانتشار للجزيئتين A و B.

والذي يمكن إيجاده من العلاقة :

لزوجة السائل = η

$$D = \frac{KT}{\phi\Pi r\eta}$$

ويتبين من خلال ذلك وجود علاقتين هما :

$$K_q = \frac{8KT}{3000\eta}$$ (جزيئيتين من نفس النوع)

$$K = \frac{8KT}{3000\eta}\left[\left(\frac{1}{4}2 + \frac{rA}{rB} + \frac{rB}{rA}\right)\right]$$ (بجزيئات مختلفة)

ومن الخواص العامة للمركب الذي يطفئ الحالة المهيجة :

1- لا يتفاعل مع الحالة المهيجة للجزيئـــــــة.

2- لا يمتص بالجزء نفسه من الطيف كما هو في الجزيئة المهيجة.

3- لها مستوى من الطاقة أقل مما هو في مستوى طاقة الجزيئة المهيجة.

4- ليس له تأثير على طيف الإشعاع وطيف الامتصاص للجزيئة المهيجة.

وأخيرًا فإن شـــدة الإطفاء K_q يمكن حسابها من نظرية التصادم.

$$K_q = \delta^2{}_{AB}\left(\frac{8\Pi KT}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} = \delta^2{}_{AB}\left[8\Pi KT\frac{M_A x M_B}{M_B x M_A}\right]^{\frac{1}{2}}$$

الدايمر ، الإيكسايمر ، والأوكسيبلكس

عندما يزداد تركيز بعض المركبات في محاليلها فإن شدة الفلورة تنخفض ويمكننـــــا إرجاع سبب هذا الانخفاض إلى تكون الدايمر الذي عنـــد امتـــصاصه للطاقة الضوئيـــــة فإنه يفقدها على شكل حرارة أو بإحدى صور الطاقـــــة.

$$A + A \longrightarrow A_2$$

Dimer

$$A_2 + hv \longrightarrow A2^* \rightarrow Hv_o + 2A$$

$$A2^* \rightarrow 2A + \text{حرارة}$$

Excimer

أما إذا حدث أن تكونت حزمة امتصاصية جديدة في طيف الشعاع فإنـــه ربما يرجع إلى الشعاع الذي ينتج من تكون الإيكسايمر.

أما إذا كان المحلول يحتوي على جزيئتين مختلفتين كما هو الحال في الأنثرسين والبنزين فإن المركب الجديد الناتج من الجزيئتين المربوطتين بواسطة روابط تجاذبية يسمى الإكسيبلكسس.

$$A + hv \longrightarrow 1_A^{\ *}$$

$$1_A + B \longrightarrow 1_{[A----B]}^{\ *}$$

exciplex

[A -------- B] → hv + A + B

[A -------- B] → A + B + حرارة

[A -------- B] → ناتج

من خلال التجارب والبحوث الجارية فإن تكون الأكسيبلكسس في الحالة الغازية وحتى في الحالة السائلة تكون نادرة وقليلة وأغلب الدراسات التي تجرى الآن هي دراسة تكون الإكسيبلكس في الحالة الصلبة من مركبات معينة يجري اختيارها على أساس القطبية العالية .

وذلك يؤدي إلى تثبيت المركب الوسطي (Transition state) والذي منه يحدث الإشعاع الذي يسمى (exciplex emission) وما يقصد بالقطبية العالية هو أن يكون أحد المركبين مُنحِّيًا، للإلكترونات والثاني كاسبًا لها (Electron donor electron aceeptor).

الباب السادس

أمثلة محلولة في الكيمياء الضوئية

المثال الأول

احسب طاقة الإشعاع الذي تبلغ طولها الموجي 254 nm لكل من الوحدات التالية :

أ – أرج / كوانتم ب – كيلو جول / إينشتاين

ج – كيلو كالوري / إينشتاين

الحـــل

(a) $E = hv = h\dfrac{C}{\lambda}$

$$= \frac{6.025 \times 10^{23} \times 6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{2540 \times 10^{-8}} = 0.078 \times 10^{10}$$

$$= \frac{1.196 \times 10^{8}}{2540 \times 10^{-8}}$$

(b) I erg = 10^{-11} K Joule

$$= \frac{1.196 \times 10^{8}}{2540} \times \frac{1}{10^{-11}} = \frac{1.196 \times 10^{19}}{2540}$$

(c) $E = hc / \lambda$

$$= \frac{6.025 \times 10^{23} \times 6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{2540 \times 10^{-8}} = \frac{1.196 \times 10^{8}}{2540 \times 10^{-8}}$$

$$= \frac{1.196 \times 10^{8}}{2540 \times 10^{-7}} \times \frac{1}{4.184 \times 10^{-7}} = \frac{2859 \times 10^{-8}}{2540}$$

المثال الثاني

إذا علمت أن الطاقة الضوئية اللازمة لانبعاث الإلكترونات من سطح أحـد المعادن ذات طول موجي 350 nm . احسب الطاقة الحركية للإلكترونات المنطلقة من سطح المعدن نفسه إذا كانت الطاقة الضوئية ذات طول موجى قدره 240 nm.

الحـل

الطاقة الحركية = $^1/_2\, m_e\, V^2$

$$E = h\nu = {}^1/_2\, m_e\, V^2 + W_o$$

طاقة الفوتون = $h\nu$ الطاقة اللازمة لإزاحة الإلكترون = W_o

من سطح المعدن :

$$E_{350} = \frac{6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{3500 \times 10^{-8}\, cm} = 5.6 \times 10^{-12}$$

$$E_{240} = \frac{6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{2400 \times 10^{-8}\, cm} = 8.25 \times 10^{-12}$$

$W_o = 5.66 \times 10^{-12}$

but $h\nu = (8.25 \times 10^{-12})$

$K.E = (8.25 - 5.66) \times 10^{-12} = 2.59 \times 10^{-12}$

حيث إن K.E تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات المنطلقة من سطح المعدن عند إشعاعه بطاقة ذات طول موجي قدره 240 nm .

المثال الثالث

أوجد معامل الامتصاص (E) المذاب في محلول، مقدار امتصاصه 50% من الضوء الساقط الموجه من مصدر ضوئي إحادي اللون (Monochromator) بحيث إن طول المسار الضوئي داخل خلية الامتصاص يـــساوي (1 cm) وأن تركيـــز المذاب في المحلول يساوي (0.1 M).

الحـــل

من قانون بير لمبرت Beer – Lambert

$$\frac{I_o}{I} = 10^{ECl}$$

$$\log \frac{I_o}{I} = ECl$$

حيث إن E تعبر عن معامل الامتصاص المولي فإذا امتص 50% من الـــضوء الساقط فإن الضوء الخارج يساوي 50% أيضــــــــاً.

لذا نجد :

$$\log \frac{100\%}{50\%} = E \times 0.1 \times 1$$

$$\log 2 = 0.1\ E$$

$$E = \frac{0.31}{0.10} = 3.1 \text{ litre mole}^{-1}\text{ cm}^{-1}$$

المثال الرابع

إن حاصل الكم إلى تجزُؤ بخار الأسيتون يساوي 1 في جميــع الأطـــوال الموجية للشعــــــاع الممتص وفي درجة حرارة $150^{o}C$.

ما هي كمية الأسيتون بالجرامات التي تتجزأ لكل جول من الشعاع الممتص الذي طوله الموجي (254 nm).

الحـــــــل

$$\phi = \frac{\text{عدد مولات الأسيتون المتجزء ولكل سم}^3\text{ لكل ثانية}}{\text{عدد الإنشتاين الممتص لكل سم 3 لكل ثانية}}$$

حيث إن ϕ تمثل تجزؤ بخار الأسيتون.

وبما أن طاقة الإشعاع الذي طوله الموجي 254 nm تبلغ

$$E=h\frac{C}{\lambda}=\frac{6.6 \times 10^{-27}\ \text{arj/sec/quantum} \times 3 \times 10^{10}\ \text{sec/cm}}{2540 \times 10^{-8}}=0.078$$

arj / quantum

ولما كان الشعاع الممتص يساوي (جول واحدًا) ويساوي 10^{-7} erg وهذا بدوره يعبر عن مجموع الطاقة الممتصة أثناء الإشعاع.

لذلك فإن عدد الفوتونات الممتصة (Quanta) يـــساوي مجمـــوع الطاقـــة الممتصة مقسومًا على الطاقة الممتصة من قبل جزيئة واحدة وتساوي طاقة الفوتون الممتصة.

$$\text{عدد الفوتونات} = \frac{10^{7}\ \text{erg}}{0.078 \times 10^{-10}}$$

ولما كان الإينشتاين الواحد = عدد أفجادرو من الجزيئات لذلك :

$$\text{عدد الإينشتاين} = \frac{\text{عدد الفوتونـــــات}}{\text{عدد أفوجـــــادرو}}$$

$$= \frac{1.28 \times 10^{18} \text{ كوانتم}}{6.03 \times 10^{23} \text{ كوانتم / اينشتاين}}$$

$$= 0.212 \times 10^{-5} \text{ اينشتاين}$$

إذاً :

$$\phi = I = \frac{\text{عدد جزيئات الأسيتون المتجزئة}}{\text{عدد الإينشتاين الممتص}}$$

$$1 = \frac{X \text{ مول}}{0.212 \times 10^{-5}}$$

$$X = 0.212 \times 10^{-5} \text{ مول/إينشتاين}$$

يساوي عدد مولات الأسيتون المتجزئ.

وحيث إن :

$$\text{عدد المولات ، } X \text{ ، } \frac{\text{الوزن (gm)}}{\text{الوزن الجزيئي}}$$

$$X = 0.212 \times 10^{-5} = \frac{\text{الوزن (gm)}}{58}$$

أي إن :

$$\text{الوزن } = 12.296 \times 10^{-5} \text{ جرام}$$

المثال الخامس

سلك إشعاع ضوئي ذو طول موجي قدره 254nm على خلية تحتوي على محلول حجمه 10 سم^3 من حامض السناميك (Cinnamic Acid) ذا تركيز قدره (0.049 M) ممزوجًا مع (0.1M) من مادة فوسفات اليورانيل وبعد امتصاص

0.8×108 ergs من الإشعاع وجد أن تركيز حامض السناميك قد انخفض إلـــى (0.038M).

احسب حاصل الكم ، ϕ ، للتجزؤ الضوئي لحامض السناميك.

الحـــــــل

$$E = h\frac{C}{\lambda}$$

$$E = \frac{(6.6 \times 10^{-27}\ \text{ergs/quantum})(3 \times 10^{10}\ \text{cm/sec})}{2540 \times 10^{-8}\ \text{cm}}$$

$= 0.078 \times 10^{-10}$ إرج / كوانتم

ولما كان :

عدد الفوتونات = $\frac{\text{الطاقـــــة}}{\text{الكليــــة}}$

وعند تعويض القيم المناسبة ينتج:

عدد الفوتونات $= \frac{8.0 \times 10^{20}\ \text{إرج}}{7.8 \times 10^{-12}\ \text{كوانتم / إرج}}$

$= \frac{1.03 \times 10^{20}\ \text{كوانتم}}{7.8 \times 10^{-12}\ \text{كوانتم / إينشتاين}}$

$= 0.16 \times 10^{-4}$ إينشتاين

لذا فإن عدد المولات المتفاعلة لكل لتر من المحلول تساوي:

$(0.049 - 0.038) \times \frac{100\ \text{ml}}{1000\ \text{ml}} = 1.1 \times 10^{-4}$ مول / لتر

$\phi = \frac{\text{عدد المولات المتجزئة}}{\text{عدد الإينشتاين الممتصة}}$

$$\phi = \frac{1.1 \times 10^{-4}}{1.61 \times 10^{-4}}$$

المثال السادس

وجّه ضوء ذو طول موجي معين إلى خلية الامتصاص ذات ممر ضـــوئي (Path Length) يساوي 0.5 cm. فإذا علمت أن شدة الضوء النافذ تساوي 0.25 من الضوء الساقط علـــى الخليـــة. احـــسب الامتـــصاصية المولاريـــة (Molar Absorptivity) للمادة المذابة .

الحـــــــل

طبقًا لقانون لامبرت بير Beer – Lembert وهو كالتالي :

$$\frac{I_o}{I} = 10^{Ecl}$$

شدة الضوء الساقط $= I_o$

شدة الضوء النافذ $= I = 0.25$

$$\frac{1.0}{0.25} = 10^{E \times 0.01 \times 0.5}$$

$$\log \frac{1.0}{0.25} = E \times 0.01 \times 0.5$$

$$\log 0.4 = E \times 0.005$$

$$0.69 = E \times 0.005$$

$$E = \frac{0.69}{0.005} = \frac{690}{5} = 138$$

المثال السابع

محلول تركيزه 5×10^{-5} M من النفثالين في سائل الكحول الإيثيلي (Ethanol) وضع المحلول في خلية امتصاص ذات مسار ضوئي (1cm) وسلط عليها شعاع ذو طول موجي قدره 350 nm وله شدة ضوئية I_o تساوي 6×10^{16} quanta/cm^3 sec كذلك وجد أن الامتصاصية المولارية والخاصة بالنفثالين في هذا الطول الموجي يساوي 4600 كذلك فإن حاصل الكم، ϕ يساوي 0.36 . احسب شدة الفلورة للنفثالين ؟

الحـــل

$$\phi_F = \frac{I_F}{I_a}$$

I_F = شدة ضوء الفلورة ، I_a = شدة الضوء الممتص

ومن قانون لامبرت بير نجد :

$$\frac{I_F}{I_a} = 10^{ECl} \qquad (1)$$

لكن

$$I_a = I_O - I_T \qquad (2)$$
$$I_O = I_a - I_T \qquad (3)$$
$$I_T = I_O - I_a \qquad (4)$$

ومن المعلوم أن :

$$I_T = I_O \; 10^{-ECl}$$

I_T = شدة الضوء النافذ

I_O = شدة الضوء الساقط

إذاً :

$$I_O - I_a = I_O \ 10^{-ECl}$$

$$I_a = I_O (1 - 10^{-ECl}) \qquad (5)$$

من قانون الكم :

$$I_a = \frac{I_F}{\phi_F}$$

وبتعويض المعادلة المبينة أعلاه في معادلة (5) نجد :

$$I_F = [6 \times 10^{16} (1 - 10^{-4600 \times 1 \times 5 \times 10^{-5}}) \, 0.36]$$

$$I_F = 2.16 \times 10^{16} (1 - 10^{-2300 \times 10^{-5}})$$

$$I_F = 0.88 \times 10^{-15} \text{ quanta cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

المثال الثامن

وجـــــد أن حاصل الكم (quantum yield) لتجزء بخـــار HI يـــساوي ϕ=2 ما هو عدد المولات من HI التي تتجزأ عند امتصاص طاقة ضوئية قدرها 1KJ من أشعة ساقطة بطول موجى قدره (253.7 nm) .

الحــــــل

إن الطاقة الممتصة من قبل مول واحد من HI تساوي :

$$E = h \frac{C}{\lambda}$$

$$= \frac{(6.03 \times 10^{23})(6.62 \times 10^{-24})(3.0 \times 10^{8})}{2537 \times 10^{-8}}$$

$= 471.6$ KJ/ mole

كذلك فإن عدد الإنشتاين الممتصة من قبل مول واحد من HI هــو :

$$\text{عدد الإينشتاين} = \frac{\text{الطاقــة الكليــة}}{\text{طاقة الفوتون الواحد}}$$

$$= \frac{1\,KJ}{471.6\,KJ}$$

ولما كان :

$$\phi_{HI} = \frac{\text{عدد الجزيئات من (HI) المتجزئة (مولات)}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}}$$

$$\frac{2}{471.6} = 4.24 \times 10^{-3}$$

والتي تمثل عدد مولات HI المتجزئة لكل KJ من الأشعة الممتصة.

المثال التاسع

إذا كـــان حاصل الكوانتم (الكم) (quantum yield) الخـــاص بتجـــزؤ مركب HI إلى غازي H_2، I_2 يساوي (2) وفي درجات حراريـــة عاليـــة حـــسب المعادلة. .

$$2\,HI \xrightarrow{h\,v} H_2 + I_2$$

ضع ميكانيكية مناسبة للتفاعل المبين أعلاه وبرهن من هذه الميكانيكيـــة أن حاصل الكم لهذا التفاعل الكيمياوي الضوئي يساوي (2) ؟

الحـــــل

الميكانيكية المقترحة هي :

$$HI + h\nu \longrightarrow I + H$$

$$I + HI \longrightarrow I_2 + H$$

$$H + H \longrightarrow H_2$$

ومن حاصل جمع طرفي المعادلات الثلاث المبينة أعلاه نحصل على :

$$2HI + h\nu + I + 2HI = I + 2M + I_2 + H_2$$

$$2\ HI + h\nu = I_2 + H_2$$

ومن المعادلـــة الأخيــــرة نستطيع الاستنتاج بأن امتصاص فوتون واحــد (gv) من الطاقة الضوئية يؤدي إلى تجزؤ جزئتين من مركب (HI) لكي يعطـــي جزيئة يود وجزيئة هيدروجين وبهذا يمكن البرهنة بأن حاصل الكم لهذا التفاعــل الضوئي يساوي 2.

$$\phi_{HI} = \frac{\text{عدد الجزيئات المتجزئة من (HI)}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}}$$

$$HI = \frac{2}{1}$$

$$HI = 2$$

المثال العاشر

ضع ميكانيكية مناسبة للاحتمالات التي تنتج من امتصاص جزيئة عضوية إلى فوتون واحد ذي طاقة مناسبة، ثم ميز الاحتمالات للعمليات الشعاعية والعمليات اللاشعاعية.

الحــــــل

إذا فرضنا أن الجزيئة العضوية هي (A) ، لذلك فإن (A^*) تمثل الجزيئــة العضوية في حالة التهيج بينما ترمز ^3A إلى الجزيئة المتهيجة في الحالة الثلاثيــة (Triplet State).

$$A + h\nu \longrightarrow {}^1A_n$$

$${}^1A_n \longrightarrow {}^1A_o$$

$${}^1A_o \longrightarrow h\nu_F + A$$

$${}^1A_o \longrightarrow {}^3A$$

$${}^1A_o \longrightarrow A + heat$$

$${}^1A_o + M \longrightarrow A + M^* \longrightarrow Product$$

المثال الحادى عشر

إذا علمـــت أن حاصل الكونتم ϕ_F فلـورة المركــــــــب (Tetra Fluorobenzene} قـــــد انخفض إلى 0.18 وذلك عند إضافة (30 TORR) من مركب مطفئ (Quencher) إلى ضغط معين من المادة الأروماتية وفي أشعة ذات طول موجي قدرها 1265 nm. احسب ثابت سرعة الإطفاء إذا كان :

$K_F = 10^7$ sec

1 TORR = 5.3×10^{-5} mol. Litre^{-1} ; $\phi_F = 0.2$

الحـــــــل

$$\frac{\phi F^{O}}{\phi F} = 1 + \frac{K_q[Q]}{\sum K_i}$$

لكن

$$\frac{\phi F^{O}}{\phi F} = 1 + \frac{K_q[Q]}{t} \; ; t = \Sigma Ki$$

$$t = to \;\; \phi F^{o}$$

وكذلك

$$1 / Kf = \tau_{O}$$

إذاً

$$\phi_F = 0.2 - 0.18 = 0.02$$

$$\frac{0.2}{0.02} = 1 + \frac{K_q[30 \times 5.3 \times 10^{-5}]}{0.2 \times 10^{-7}}$$

$$K_q = 0.011 \text{ sec}^{-1}$$

المثال الثانى عشر

فى أحد الانتقالات (Transition) لجزيئة ما وجد أن قيمة قـــوة المهتـــز (oscillator Strength)، f ، تساوي واحدًا تقريبًا. احـــسب معـــدل وقـــــــت التفاعـــل Mean life time إلى الحالة والحالة الأولـــــــــى المتهيجـــة، First excited singlet state وأن الشعاع حدث بطول موجي قدره 530 nm.

الحـــــــل

τ_o = radiative life time الزمن التشعيعي

τ = mean radiative life time معدل الزمن التشعيعي

B_{mn} = احتمالية الجزيئات في الحالة المتهيجة

$$1/\tau = B_{mn}$$

$$1/\tau = B_{mn} = \left(\frac{8\Pi^2 V^2 e^2}{m_e c}\right)$$

$$1/\tau = \frac{8x\,(3.14)2 \times 1.6 \times 10^{-9}\ \text{coulomb} \times \frac{1}{530} \times 1 \times 1}{3 \times 10^{10} \times 0.1 \times 10^{-28}\quad \text{gm}}$$

$$\tau = 7.94 \times 10^{8}\ \text{coulomb gm}^{-1}$$

المثال الثالث عشر

عند عملية الانتقال transition من Π^* Π ، Π^* n وجد أن E_{max} = 10^4 في الانتقال الأول يساوي 10^2 = E_{max} في الانتقال الثاني، أوجـــــد بصورة تقريبية (τ_o) لهذين الانتقالين لغرض الوصول إلى الحالة المتهيجة.

الحـــــــل

بصورة تقريبية فإن

$$\tau_o = \frac{10^{-4}}{E_{max}\ (\text{sec})}$$

للحالة الأولى

$$\tau_o = \Pi \rightarrow \Pi^* \ \frac{10^{-4}}{10^4\ \text{sec}} = 10^{-8}\ \text{sec}$$

للحالة الثانية

$$\tau_o = n \rightarrow \Pi^* \ \frac{10^{-4}}{10^2} = 10^{-6}\ \text{sec}$$

المثال الرابع عشر

وجـــــد أن ϕ_F النفثالين في سائل (الهكسان) يساوي 0.1 وثابت الفلـــورة K_F يبلغ $3 \times 10^6 \ sec^{-1}$. احسب نصف التركيز إلى نصف إطفاء الفلوة النـــاتج من إضافة مركب الباء إسيتال Biacetyl إذا كان ثابت سرعة الإطفـــاء يـــساوي $3 \times 10^{10} \ L . mol^{-1} \ sec^{-1}$.

الحــــــل

$$\frac{\phi F^O}{\phi F} = 1 + \frac{K_q[Q]}{\sum K_i}$$

$$\phi_F = 2\ \phi_{Fo}$$

إذاً :

$$\frac{\phi F^O}{\phi F} = 2 = 1 + \frac{K_q[Q]}{K_i}$$

كذلك :

$$\tau = \tau_o\ \phi_F = \left(\frac{1}{K_f}\right) \phi_F$$

وعليه نجد :

$$\tau = \frac{1}{3 \times 10^6 \ sec} \times 0.1 = \frac{1}{3} \times 10^{-7} \ sec$$

$$= 3.3 \times 10^{-8} \ sec$$

وبتعويض مختلف القيم المعطـــــاه :

$$2 = 1 + \frac{3 \times 10^{10} \ mol^{-1} \ sec^{-1} \ [Q]}{3.3 \times 10^{-8} \ sec}$$

$$[Q] = 10^4 \ mol/L$$

وهذه النتيجة تعبر عن نصف تركيز المادة المضفأة التي أدت إلى اختـــزال الفلورة لنصف مقدارها الأصلي.

المثال الخامس عشر

تم تشعيع مادة عضوية بطاقة ضوئية قدرها 260 nm ولقد وجد أن إضافة ضغط معين من غاز الأوكسجين سبب إطفاء الفلورة الناتجة مـن هـذا المركـب العضوي بمقدار يساوي 0.15 من حاصل الكم. احسب ضغط الأوكسجين المضاف إذا علمت أن :

$\phi_{Fo} = 0.3$, $1\ TORR = 5.3 \times 10^{-5}\ mol\ litre^{-1}$

$Kq = 0.05 \times 10^{7}\ dm^{3}.\ mol^{-1}\ sec.$

الحـــــل

$$1/Kf = \tau_o = \frac{1}{10^{7}} = 10^{-7}\ sec$$

$$\phi_F\ \tau_O = \tau$$

$$0.3 \times 10^{-7} = 0.3 \times 10^{-7} = \tau$$

حيث إن

$$\frac{\phi F^{O}}{\phi F} = 1 + K_q\ C\ (Q)$$

عندئذ يمكن استخراج قيمة Q كما يلي :

$$\frac{0.3}{0.3 - 0.15} = 1 + 0.05 \times 10^{7} \times 0.3 \times 10^{-7}\ [Q]$$

$$\frac{0.3}{0.15} = 1 + 0.015 \times 10^{7} \times 10^{-7}\ [Q]$$

$$20 = 1 + 0.015 \times 10^{7} \times 10^{-7}\ [Q]$$

$$[Q] = \frac{1}{0.15} = \frac{1}{15} \times 10^{-10} = 0.066\ TORR$$

المثال السادس عشر

إن التفاعل الضوئي الذي يحدث بين غاز الهيدروجين وغـــاز اليـــود فـــي درجات حرارية معتدلة يتبع الميكانيكية التالية :

$$I_2 + hv \xrightarrow{k_1} 2\,I$$

$$2\,I + I_2 \xrightarrow{k_2} 2\,I_2$$

$$2\,I + H_2 \xrightarrow{k_3} I_2\,H_2$$

$$2\,I + H_2 \xrightarrow{k_4} 2HI$$

برهن أن
$$\frac{d\,(HI)}{d\,t} = \frac{2I_{abs}\,K_4[H_2]}{K_2[I_2] + K_3[H_2] + K_4[H_2]}$$

الحـــــــل

$$\frac{\partial\,(HI)}{\partial\,t}\ K_4\,[I]^2\,[H_2]$$

في الحالة الثانية المستقرة للتفاعل (Steady State) فإن ســرعة تكــوين بعض الجذور الحرّة يساوي صفرًا وهذا ما يحدث في حالة تكون I .

$$\frac{d\,(I)}{d\,t} = 0 = 2\,I_{abs} - K_2\,[I]^2\,[I_2] - K_3\,[I]^2\,[H_2] - K_4\,[I]^2\,[H_2]$$

$$[I]^2 = \frac{2I_{abs}}{K_2[I_2] + K_3[H_2] + K_4[H_2]}$$

وعند التعويض ينتج :

$$\frac{d\,(HI)}{d\,t} = K_4\,[H_2]\,\frac{2I_{abs}}{K_2[I_2] + (K_3 + K_4)[H_2]}$$

ومن المعادلة المبينة أعلاه يمكننا إثبات ما يلي :

$$\frac{d(HI)}{dt} = \frac{K_4 (2I_{abs})[H_2]}{K_2[I_2]+(K_3+K_4)[H_2]} = \frac{2I_{abs} K_4 [H_2]}{K_2[I_2]+(K_3+K_4)[H_2]}$$

المثال السابع عشر

عند تشعيع مركب دايفلورو بنزين وجد أن نسبة ثابت الفلورة إلـــى بقيـــة العمليات التي تحدث في الحالة المهيجة الأولـــى (First excited singlet state) تساوي 2:5. احسب Fluorescence lifetime (وقت زمن حياة الفلـــورة) لهـــذا المركـــــــــب إذا علمـــــــــت أن معـــــــــدل الـــــــــزمن التشعيعى Mean radiative lifetime يساوي 1×10^{-8} sec وكذلك احسب ϕ_F لهذا المركب .

الحـــــل

$$\tau = \frac{1}{\sum K_i} = \frac{1}{K_f + K_{iSC} + K_{iCt**}}$$

$$\Sigma K_i = 1/\tau = \frac{1}{1 \times 10^{-8} \text{ sec}} = 10^8 \text{ sec.}$$

$$\tau_o = \frac{2}{5} \times 10^8 = 0.4 \times 10^8 \text{ sec.}$$

وبما أن :

$$\phi_f \tau_o = \tau$$

وعندئذ نحصل على :

$$\phi = \frac{\tau}{\tau_o} = \frac{1 \times 10^8}{0.4 \times 10^8} = \frac{1}{0.4} = 2.5$$

المثال الثامن عشر

إذا علمت أن إضافة ضغط معين من غاز الإثيلين C_2H_4 يؤدي إلى اختزال الفلورة لمركب عضوي إلى ربع مقدارها الأصلي، وإذا كان ثابت سرعة إطفاء الفلورة إلى المركب العضوي من قبل غاز الميثان KF يساوي 10^7 mol^{-1} dm sec^{-1}.

وأن $Kq = 10^7$ dm^3 mol^{-1} sec^{-1} .

أ – أوجد ϕ_F إلى المركب العضوي وكذلك استنبط قيمة F_O.

ب– احسب [Q] تركيز المادة المطفأة إذا علمت أن $\tau = 10^{-8}$ sec

الحـــــل

$$\tau_o = 1/KF = 10^{-7} \text{ sec.}$$

$$\phi_F \tau_o = \tau$$

$$\phi_F = \tau / \tau_o = \frac{10^{-8}}{10^{-7}} = 0.1$$

كذلك :

$$\frac{\phi F^O}{\phi F} = \frac{\frac{I_{Eo}}{I_a}}{\frac{IE}{Ia}} = \frac{I_{Eo}}{I_E} = 4/1$$

لذا فإن :

$$\phi_{F\,o} = 4\,\phi_F$$

$$\phi_F{}^o = 4 \times 0.1 = 0.4$$

ويمكن إيجاد قيمة [Q] كما يلي :

$$\frac{0.4}{0.1} = 1 + 10^7 \tau \ [Q]$$

$4=1+10^7 \times \tau$ [Q] $\quad 3=10^7 \times 10^{-8}$[Q] $\quad$ [Q]=30 TORR

المثال التاسع عشر

لماذا تؤدي زيادة التركيز إلى زيادة حاصل الكم إلى الفلورة في محلول البايرين (Pyrene) . اشرح كيفية ذلك مع مخطط توضيحي.

الحل

إن زيادة التركيز في مركب البايرين يؤدي إلى زيادة تكوين الإيكسايمر والذي بدوره يعطي فلورة بالإضافة إلى الفلورة الناتجة من البايرين في الأصل، ولهذا فإن حاصل الجمع بين الفلورة الناتجة من الحالتين تكون أكبر من الفلورة الناتجة من المركب الأصلي كما هو مبين أدناه.

$$(\text{Pyrene})\ P + h\nu \rightarrow P^{*} \rightarrow h\nu_{F} + P$$

الفلورة من البارين:

$$P + P^{*} \rightarrow P_{2}^{*} \longrightarrow h\nu_{f}^{*} + 2P$$

الإيكسايمر   الفلورة من الإيكسايمر

ولهذا فإن الفلورة الناتجة تساوي:

$$\phi_{F} = \phi_{F}\ \text{Pyrene} + \phi_{F}\ \text{excimer}$$

المثال العشرون

من المعروف أن انتقال $n \rightarrow \pi^{*}$ غير مسموح به (Forbidden) مقارنة بالانتقال $n \rightarrow \pi^{*}$ والذي يحدث بسهولة، اشرح العبارة في مثال توضيحي واذكر السبب.

الحـــــــل

إن انتقال $\pi^* \leftarrow n$ هو غير مسموح به بسبب تعارضه مع علاقة قـوانين الإختيـــار (Selection rules) وذلـــك يمكـــن تعليـــل عـــدم حدوثـــه بأنـــه Overlap forbidden ؛ لأن الانتقال يحدث بـــين الأوربتـــالين الـــذين يكونـــان متعامدين مما يؤدي إلى الحصول على المقدار صفر من حاصـــل ضـــرب دالـــة الموجة لكلا الأروبتالين.

أما في حالة الانتقال $\pi^* \leftarrow n$ فإن الأوربتالين سيكونان في المستوى نفسه ولا نحصل على تعامد الموجة لكليهما وبهذا فإن الانتقال ممكن طبقًا للعلاقة التالية:

$$n \to \pi^* , \int \psi_1 \, M\psi_2 \, d\tau = 0 \ : \psi_1 , \psi_2 \qquad \text{لتعامد}$$

أما :

$n \to \pi^* , \int \psi_1 \, M\psi_2 \, d\tau \# 0$ لأنه يكون في المستوى نفسه.

* * *

الباب السابع

أسئلة عامة في الكيمياء الضوئية

(1) لوح من زجاج البايركس سمكه (2) ملم تسمح لمرور 10% من الإشعاع الساقط الذي يبلغ طول موجته 300 nm. النسبة المئوية لامتصاص الضوء نفسه (بنفس الطول الموجي) من قبل لوح من الزجاج بسمك (1) ملم.

(2) خلية تفاعل بطول معين تحتوي على الأسيتون، بالحالة الغازية، تحت ضغط 100 ملم (تور) تسمح لمرور 25.1% من الضوء الساقط عليها والذي يبلغ طول موجته 265 nm. افترض أن قانون بير ينطلق على هذه الحالة. احسب الضغط اللازم من الأسيتون لكي يمتص 98% من الضوء الساقط باستخدام الخلية نفسها بدرجة الحرارة نفسها.

(3) احسب طاقة الإينشتاين لضوء طول موجته (أ) 600 nm و(ب) 250 nm.

(4) احسب عدد الفوتونات الممتصة من ضوء ساقط طول موجته 435.8 nm وذلك بعد مرور 8 ساعات من الإشعاع إذا علمت أن شدة الضوء 1.4×10^{-3} جول / ثـا وأن النظام يمتص 90% من الضوء المار من خلاله.

(5) لاحظ أن أعلى الأجزاء الاهتزازية شدة، في طيف الامتصاص

لجزيئة، هو للانتقال ($0 \rightarrow 0$). إشـــــرح هذه الظـــاهرة بدلالـــة قاعدة فرانك – كوندن.

(6) خلية تحلل ضوئي اسطوانية الشكل، طولها 15سم تحتوي على غاز الكلايوكزال $(HCO)_2$ تحت ضغط 132 تــور ودرجـــة حـــرارة 155م. أمرر خلال الخلية ضوء طول موجته 313 nm. إذا علمت أن شدة الضوء الساقط على الشباك الأمامي للخليـــة هـــو 7.14×10^{14} فوتون/ثـــا، وأن معامل الإطفاء المولاري لكلايـــوكزال فـــي درجة 155م والطول الموجي 313 nm هو 9.79 لتر/ مول– سم. وأظهرت التحاليل أنه بعد مرور 90 دقيقة علـــى الإشـــعاع تكـــوَّن 0.144 ميللترًا من غاز أحادي أوكسيد الكاربون (CO) محسوبًا في الظروف القياسية. احسب منتوج كم (CO) و $\varnothing CO$.

(7) وجد أنه عند تشعيع بروبانلدهايد (CH_3CH_3CHO) باستخدام ضوء طول موجته 302 nm وتحت ضغط 200 تور وفي درجة حـــرارة 30م يكون منتوج كم تكوّن أحادي أوكسيد الكاربون هو 0.54. فإذا علمت أن شدة الضوء الساقط هي 1.5×10^{-3} جول/ثا، احـــسب سرعة تكوّن (CO). ما هي شدة الضوء بوحدات الإينشتاين / ثـــا ؟

(8) أجريت دراسة التحلل الضوئي لغاز (HI) باستخدام ضـــوء طـــول موجته 253.7 nm فوجد أن امتصاص 3.07×10^{2} جـــول مـــن الطاقة يؤدي إلى تفكك 1.3×10^{-3} مول من الغاز. احسب منتوج كم التفاعل التالـــي :

$$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$$

(9) التحلل الضوئي للأسيتون في الحالـــة الغازيـــة، باســـتخدام ضـــوء مونوكروماتي طـــول موجتـــه 313 nm أدى إلـــى تكـــوّن (CO) و(C_2H_6) . احسب المعادلة التالية :

$$(CH_3)_2CO \xrightarrow{h\gamma} C_2H_6 + CO$$

فإذا علمت أن حجم خلية التفاعل هو 60.3 سنتيمترًا مكعبًا والضغط الابتدائي للمواد المتفاعلة 760 تور عند درجة حرارة 56 م وكانت شدة (طاقة) الضوء الساقط هي 8.52×10^{-3} جول/ثـــا. بعـد مرور 2300 ثانية من التشعيع وجد أن ضغط خليط التفاعـل ازداد إلى 790.4 تور. احـسب مـن هـذه المعلومسات منتـوج كـم التفاعـــل.

(10) وعاء حجمه 100 سنتيمترًا مكعبًا يحتوي على (H_2) و (Cl_2) سلط عليــه ضـــوء طول موجته 400 nm. أظهرت القياسات بأن 11×10^{-7} جول/ثا من الطاقة قد امتصت من قبل الكلور. وخلال دقيقة واحدة من التشعيع انخفض الضغط الجزئي للكلور مـن 205 وإلى 156 تور (الضغط مصحح إلى درجة الصفر المئوية). احسب من هذه المعلومات منتوج الكم للتفاعـــل.

(11) عرض بخار الأسيتون لضوء طول موجتــه 300 nm فوجـد أن منتوج كم التفاعل الضوئي

$$(CH_3)_2CO \xrightarrow{h\gamma} C_2H_6 + CO$$

هو 0.2. احسب عدد مولات أحادي أوكسيد الكربون المتكونة فــي الثانية، إذا علمت أن شدة الضوء الممتص هي 10^{-2} جول/ثـــا.

(12) بعد تعرض اكتينومتر أوكزالات اليورانيل لمدة (10) دقائق لــضوء طول موجته 435 nm وجد أن حامض الأوكزاليك المتفكك يكافيء 4 سنتيمترًا مكعبًا من محلول 0.002 مولاري مـن $KMnO_4$. إذا علمت أن منتوج كم الأكتينومتر عند هذا الطول الموجي من الضوء

هو 0.57. احسب (أ) عدد الجولات الممتصة بالثانية و(ب) عدد الفوتونات الممتصة بالثانية إذا كان التفاعل الكيميائي للتسحيح هو

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{++} + 10CO_2 + 8H_2O$$

(13) اقترحت الميكانيكية التالية لغرض تفسير تكوين C2H5Br في المراحل الأولى للتفاعل الكيميائي الضوئي بين Br_2 و C_2H_6

$$Br_2 + h\gamma \xrightarrow{k_1} 2Br \qquad (1)$$

$$Br + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} HBr + C_2H_5 \qquad (2)$$

$$C_2H_5 + Br_2 \xrightarrow{k_3} C_2H_5\,Br + Br \qquad (3)$$

$$M + Br + Br \xrightarrow{k_4} M + Br_2 \qquad (4)$$

$$(wall)\ Br \xrightarrow{k_5} \frac{1}{2}Br_2\ (wall) \qquad (5)$$

(أ) اشتق معادلة السرعة لتكوّن C_2H_5Br بدلالة ثوابت السرع.. إلخ على افتراض أن التفاعل (4) بمثابة خطوة إنهاء التفاعل [أي لا وجود للتفاعل (5)].

(ب) اشتق معادلة السرعة لتكوّن C_2H_5Br على فرض أن خطوة إنهاء التفاعل هي التفاعل (5) [أي لا وجود للتفاعل (4)].

(ج) إذا علمت أن سرعة تكون C_2H_5Br في الضغوط الواطئة للمواد المتفاعلة، وعند شدة ضوء واطئة تتناسب مع Ia، أما في الضغوط العالية وعند شدة الضوء العالية فإنها تتناسب مع $(I_a)^{\frac{1}{2}}$. هل تتفق هذه الحقائق مع معادلتي السرعة والمستحصلتين في (أ) و(ب) وفي ضوء الافتراضات التي تتعلق بها؟

(14) الميكانيكية التالية، والتي تشمل على العمليتين الأوليين، فقد إقترحت للتحلل الضوئي للكلابوكز الـ (glyoxal) ، $(HCO)_2$، باستخدام

طول موجته 313 nm.

$$(HCO)_2 + h\gamma \begin{cases} \rightarrow H_2 + 2CO & (1) \\ \rightarrow CH_2O + CO & (2) \end{cases}$$

بين أن معادلة السرعة التالية تتفق مع الميكانيكية المقدمة المبينة أعلاه.

$$\frac{d[CO]}{dt} = I_o (1 - 10^{-Ecx}) (2\varnothing_1 + \varnothing_2)$$

حيث Io شدة الضوء الساقط، (E) معامل الإطفاء المولاري (c) التركيز المولاري للمادة $(CHO)_2$، (x) طول الخلية بالسنتيمتر التي يمر خلالها الضوء و $\varnothing_1$ و $\varnothing_2$ هما منتوجا الكم للعمليتين الأوليين (1) و (2) على التوالي.

(15) وجد أن التحلل الضوئي للأمونيا يجري كما يلي:

$$2NH_{3\,(g)} \xrightarrow{h\gamma} N_{2(g)} + 3H_{2\,(g)}$$

ومنتوج كم التفاعل هو 0.25 بالنسبة لضغوط الأمونيا التي تبلغ حوالي 500 تور. وقد أدت الدراسات التي أجريت على هذا التفاعل إلى اقتراح الميكانيكية التالية:

$$NH_3 + h\gamma \xrightarrow{\varnothing I_a} NH_2 + H$$

$$NH_2 + H \xrightarrow{k_1} NH_3$$

$$H + H \xrightarrow{k_2} H_2$$

$$NH_2 + NH_2 \xrightarrow{k_3} N_2H_4$$

$$N_2H_4 + H \xrightarrow{k_4} NH_3 + NH_2$$

$$NH_2 + NH_2 \xrightarrow{k_5} N_2 + 2H_2$$

حيث H ، NH_2 و N_2H_4 تعتبر فصائل فعالة.

استنادًا على الميكانيكية السابقة اشتق معادلة السرعة $\left(\frac{d[N_2]}{dt}\right)$ ومنتوج كم التفاعل.

(16) في عملية إحلال البروم في مركب عضوي (Bromination) باستعمال شعاع ضوئي ذي طول موجي يساوي 435.8 nm وجد أن الشعاع الذي شدته 14000 erg/sec قد خفض تركيز البروم المستعمل بمقدار 0.6milimole من سائل البروم خلال فترة إشعاع قدرها 1100 sec فإذا علمت أن المحلول يمتص 80% من الشعاع. احسب حاصل الكم (Quantum yield) إلى عملية إحلال البروم.

(17) في التفاعل الكيميائي الضوئي التالي :

$$2HI \xrightarrow{h\gamma} H_2 + I_2$$

وجد أن امتصاص 3.0×10^{-7} erg من الشعاع الضوئي يؤدي إلى تجزؤ 1.3×10^{-3} mole من مركب HI. احسب حاصل الكونتم لتجزؤ HI .

(18) في إحدى المنتوجات الزراعية، وجد أن الإيكر الواحد من الأرض يعطي (2 طن) من المحصول في السنة الواحدة مع حرارة احتراق تساوي 4000 cal/g ما هو جزء الطاقة الشمسية الحرارية المخزونة سنويًا في هذا المحصول إذا علمت أن الطاقة الشمسية الحرارية تساوي 1000 cal/min وأن الشمس تشع حوالي 500 min/day في المعدل ؟ الإيكر الواحد يساوي 43650 ft^2 الطن الواحد = 907000 جرام.

(19) إناء مغلق يحتوي على 100 ml من خليط الغازين Cl_2, H_2 سلط شعاع ذو طول موجي قدره 400 nm على هذا الخليط وبعد عملية تشعيعية، وجد أن (11 ergs) من الطاقة الضوئية قد امتصت من قبل غاز الكلور لكل ثانية واحدة خلال إشعاع هذا الخليط لمدة دقيقة واحدة، كذلك وجد أن الضغط الجزيئي لغاز الكلور قد انخفض من 205 nm إلى 156 nm من الزئبق. احسب حاصل الكم لهذا التفاعل.

(20) بتجزؤ غاز الأمونيا بواسطة تشعيعية بضوء ذي طول موجي 200 nm ويبلغ حاصل كمه (Quantum Yield) له 0.14 molecule/photon.

أ- احسب عدد السعرات (cal) من الضوء اللازم لتجزئة (1gm) من غاز الأمونيا.

ب- فسر كون حاصل الكم منخفضًا نسبيًا.

(21) يتجزأ مركب CH_3I عند تشعيعه بضوء ذات طول موجي قدره 1253.7 nm ويحصل نتيجة التجزؤ جذر حر من (I) وآخر من (CH_3) فإذا فرضنا أن الطاقة اللازمة لكسر الرابطة C-I تساوي 50 K Cal/Mole. احسب الطاقة الحركية لكل من الجذرين إذا علمت أن كلا الجذرين قد يتجزأ كحالة مستقرة.

(22) خلية امتصاص تحتوي على 20 سم^2 من 0.05M من حامض الأوكزاليك وفيها 0.01 M من محلول كبيرتات اليورانيل (Uranyl Sulphate) بعد مرور ساعتين من الشعاع بضوء ذي طول موجي قدره 350 nm وجد أن الحامض المتبقي يحتاج إلى (34 ml) من محلول برمنجنات $KMnO_4$ في الوقت

الذي يحتاج المحلول غير المشع من الحامض إلى (40 ml) من محلول البرمنجنات $KMnO_4$ فإذا علمت أن حجم خلية الامتصاص هـو 20 ml. احسب عدد الأرج (ergs) الممتصة لكل ثانية في هذه التجربة.

(23) عند تعرض مركب الأرجستيرول بالأشعة فوق البنفسجية تحت 310 nm من الطاقة الضوئية فإن فيتامين O يكون الناتج لهذا التشعيع بنسبة جزيئة واحدة منه لكل فوتون ممتص. احسب عدد الفوتونات الناتجة من امتصاص 750 ergs من الطاقة الشمسية ذات الطول الموجي 265 nm.

(24) عندما يمر شعاع ذو طول موجي قدره (λ) خلال خلية امتصاص طولها (5.0 cm) وتحتوي على محلول (0.1 M) من مادة ممتصة في محلول لا يمتص وجد أن 23% من الضوء الساقط من قبل هذه المادة. احسب معامل الامتصاص المولارية.

(25) إن امتصاص الأسيتون إلى (UV) يؤدي إلى تجزؤ الأسيتون كما يلي: $(CH_3)_2CO + h\nu \rightarrow C_2H_6 + CO$ وأن حاصل الكم لهذا التفاعل يساوي 0.2 وجد أن عينة من الأسيتون تمتص طاقة ضوئية ذات طول موجي 280 nm بمعدل سرعة (rate) قدره 7.5 x 104 $erg\ sec^{-1}$. احسب سرعة تكوين (CO).

(26) وجد أن الإضافة ضغط معين من غاز البيوتين، أدى إلى انخفاض شدة الفلورة الناتجة من البنزين، ضع ميكانيكية التفاعل وأثبت بواسطة اشتقاق مناسب أن :

عندما يكون [Q] = تركيز أو ضغط البيوتين فإن $[Q] \propto \frac{\phi F}{\phi F^{O}}$.

(27) عنـــــد تشعيع محلول النفثالين بشعاع ضوئي ذي طول موجي قدره 280 nm وجد أن الإيكسايمر قد يتكون نتيجة امتـــصاص الطاقـــة الضوئية، ضع ميكانيكية لتكوين هذا الإيكسايمر وكذلك ضع اشتقاقاً يبرهن العلاقة التاليـــة:

$$\frac{\phi_F FM}{\phi_F Ex} \propto [A] \ :$$

عندما يكون ϕ_{FM} = فلورة النفثالين.

ϕ_{FEM} = فلورة الإيكسايمر الناتج من النفثالين.

[A] = تركيز النفثالين في المحلول

(28) الشعاع الناتج من العناصر يكون على شكل خطـــوط حـــادة بينمـــا الشعاع الناتج من الجزيئات ذات الذرات المتعددة يكون على شـــكل طيف محدد بطاقة معينة. اشرح معنى العبارة السالفة مع ذكر الأمثلة إن أمكن.

(29) أوجد تفسيرًا واضحًا لزيادة الفلورة مع زيادة درجة حرارة المحاليل لبعض المركبـــــات العضوية ثم ضع ميكانيكيـــة مناســـبة لـــشرح جواب هذا السؤال .

(30) عند امتصاص مركب عضوى لطاقة ضوئية فإن الجزيئات تنتقل من الحالة المستقرة (Ground State) إلى الحالة المهيجة (Excited State) ويكون احتمال الانتقال بالمعادلة التالية :

$$m = \int \psi_1 \psi_2 \, d\tau$$

حيث إن مقـــــــدار m تمثل عزم الانتقال المتكامل Transition intergral moment ولا يساوي صفرًا عند حدوث الانتقال وعند

عدم حدوث الانتقال فإنه ربما يؤدي إلى :

أ – ممانعة اللف (البرم) Spin Forbidden.

ب– ممانعة التناظر (Symmetry Forbidden).

إشرح هذين السببين وبين الأبعاد لكل منهما .

(31) استعمل علاقة لامبرت بير (Beer – Lambert) الممثلة بالعلاقة $A = E\ Cl$ حيث إن A يرمز إلى الامتصاص أو الكثافة الضوئية Optical . من هذه العلاقة ضع اشتقاق مناسب لكي تبرهن أن:

$$I_F = I_o\,(1 - 10^{-ECl})\ \phi_F$$

IF = شدة الفلورة ϕ_F = حاصل الكم إلى الفلورة

(32) في $A \rightarrow B$ إذا أجري التفاعل الضوئي السابق في خلية تفاعل يبلغ طول مسارها الضوئي 10 cm وفيها ضغط قدره 100 TORR فإذا شعع هذا التركيز لمدة (10 Sec) بضوء ذى طول موجي قدره 254 nm وله شدة قدرها quanta/sec 10^{15} من التحليل وجد أن المركب (B) له تركيز قدره 3.8 x 10^{-8} mol وأن معامل الامتصاص E إلى المركب (A) في الطول الموجي 254 nm يساوي 0.17 mol $^{-1}$ L.cm $^{-1}$. احسب حاصل الكم لهذا التفاعل، ثم وضح ماذا تعني قيمة حاصل الكم نسبة إلى هذا التفاعل.

(33) في التفاعل الكيميائي التالي وحسب ميكانيكية:

$S_o + hv$		S^1	I_a
S^1	$\xrightarrow{k_1}$	$S_o + hv_F$	$K_1 [1_S]$
S^1	$\xrightarrow{k_2}$	S_o + heat	$K_2 [1_S]$
S^1	$\xrightarrow{k_3}$	1_T	$K_3 [1_S]$
$1_S + Q$	$\xrightarrow{k_4}$	$S_o + Q^*$	$K_4 [1_S] [Q]$

إن إطفاء الفلورة من وجود المركب [Q] يمكن تبيان تـأثيره فـي العلاقة التالية:

$$\frac{\phi_{F^o}}{\phi F} = 1 + \frac{K_4[Q]}{K_1 + K_2 + K_3} \qquad (1)$$

أ – برهن بواسطة وضع اشتقاق مناسب العلاقة (1) إذا علمت أن:

Q_{FO} = حاصل الكم إلى الفلورة عند تركيز [Q] = صفر.

ϕ_F = حاصل الكم إلى الفلورة عند تركيز [Q] = [Q].

ب– احسب ثابت سرعة التفاعل K_4 في المثال المبين أعـلاه عنـد إطفاء الفلورة من القيم المعطاه في إحدى التجارب، إذا علمت أن:

$$\tau = \frac{1}{K_1 + K_2 + K_3} = 5.5 \times 10^{-9} \text{ sec.}$$

وكذلك فإن قيم $\phi_F{}^o / \phi_F$ تتغير طبقًا لتغير ضغط المركب [Q] كما هو مبين أدناه :

[Q]	$\phi_F{}^o/\phi_F$
0.01	1.32
0.032	2.02
0.067	3.14

(34) عند تشعيع خليط من مركب Pyrrole (البايرول) ومركب النفثالين في مذيب السايكلو هكسان (Cyclohexane) سبب تكوين Exciplex (الإيكسبلكس) وكذلك إعطاؤه فلورة الإيكسيلكس بالإضافة إلى فلورة النفثالين ويمكن التعبير عن هذا الاستنتاج من الميكانيكية التالية للتفاعل الضوئي.

إذا إعتبرنا (A) تمثل تركيز النفثالين، [Q A] تركيز الإيكسبلكس المتكون من التأثير الضوئي :

$$A + h\nu \xrightarrow{I_a} {}^1A^*$$

$${}^1A \xrightarrow{K_{ic}} A$$

$${}^1A \xrightarrow{K_{isc}} {}^3A$$

$${}^1A \xrightarrow{K_F} A + h\nu_F \quad \text{فلورة النفثالين}$$

$${}^1A + Q \xrightarrow{K_q} [AQ]^* \quad \text{تكوين الإيكسبلكس}$$

$$[AQ]^* \xrightarrow{K^1_{Ex}} A + Q + h\nu \quad \text{فلورة الإيكسبلكس}$$

$$[AQ]^* \xrightarrow{K^1_{ic}} A + Q^*$$

$$[AQ]^* \xrightarrow{K^1_d} \text{Product} \quad \text{ناتج}$$

من هذه الميكانيكية ضع اشتقاقاً مناسبًا يبرهن على أن حاصل الكم للتشعيع الصادر من هذه التجربة يكون مساويًا إلى :

$$\phi_{Emission} = \frac{1}{Kd + K^1_{iE} + K^1_{ex}} \times \frac{1}{\sum K_i + K_q[Q]}$$

(35) أ – ما هي العوامل التي تؤثر على الانتقال من الحالة المستقرة إلى الحالة المهيجة ؟

الحالة المثارة ← الحالة المستقرة

ب- ليس من الضروري تطبيق حزمة 0 – 0 من طيف الامتصاص وطيف الإشعاع بسبب تأثير المذيب، اشرح مع المخطط .

ج – ما هو تأثير Spin-Orbit Coupling على الانتقال من الحالة المستقرة إلى الحالة المهيجة (أزواج البرم – المدار).

د – ما هي الخواص التي تصنف بها كلًا من :

- المادة المطفأة Quencher .
- المذيب .

هـ- في بعض الحالات نحصل على طيف الامتصاص لبعض المركبات بالرغم من قوة ثنائي القطب الكهربائي Electric dipole strength يساوي صفرًا. لماذا ؟

$$m = \int \phi_1 M \phi_2 \quad d\tau = 0$$

و – ما هي العوامل التي تعمل على تكوين تأثير التشويش (Perturbation Effect).

ز – لماذا يكون الانتقال لجزيئة في حالة إلكترون واحد من حالة مستقرة إلى حالة مهيجة غير مسموح بها ؟

ى – ما هو تأثير (I.P) جهد التأين و (EA) الألفة الإلكترونية في عملية إطفاء الفلورة لبعض المركبات العضوية في المحاليل ؟

خ – ما هو تأثير وجود غاز الأوكسجين وما هي الطرق اللازمة للتخلص من وجود غاز الأوكسجين المذاب ؟

ط – هل يعمل غاز الأوكسجين على إطفاء الحالة المهيجة الأحادية (Singlet Excited State) مثل ما يحدث لإطفاء الحالة الثلاثية المهيجة (Triplet Excited State) ولماذا؟

* * *

المصطلحات العلمية

Absorbed light	ضوء ممتص
Absorption coefficient	معامل الامتصاص
Absorption position	موقع الامتصاص
Absorption spectrum	طيف الامتصاص
Acceptor	الكاسب
Actinometer	أكتينوميتر
Anharmonic oscillator	مهتز غير توافقي
Antibonding orbital	أوربيتال مضاد للارتباط
Band spectrum	طيف بحزمة واحدة
Bond strength	قوة الرابطة
Continuous absorption	الامتصاص المستمر
Continuous absorption band	حزمة امتصاص مستمرة
Defects	تشوهات
Donor	واهب
Deactivation	إخمال
Electronically excited molecule	جزيئة مهيجة إلكترونيًّا
Einstein law of photochemical Equivalent	قانون إينشتاين للتكافؤ الكيميائي الضوئي
Excited	مهيج
Excited state	حالة مهيجة

Energy level	مستوى طاقة
Electronic Transition	انتقال إلكتروني
Electronic configuration	ترتيب إلكتروني
Electronic excited state	حالة إلكترونية مهيجة
Excitation Energy	طاقة تهيج
Energy Transfer	انتقال طاقة
Emulsion	مستحلب
Free Energy	طاقة حرة
Fluorescence	فلورة
Free radical	جذر حر
Flash photolysis	تحلل ضوئي وميضي
Filter	مرشح
Ground state	حالة الأساس
Grating	حز
Harmonic oscillator	مهتز توافقي
Incident light	ضوء ساقط
Internuclear distance	المسافة بين نواتين
Intensity of light	شدة الضوء
Intensity of vibrational parts	شدة الأجزاء الاهتزازية
Internal conversion	تحول داخلي
Intersystem crossing	عبور بين المنظمات أو الحالات
Initiation step	خطوة الشروع
Intramolecular process	عملية جزيئية داخلية

Life–time	فترة أو مدة عمر
Latent image	صورة غير مرئية كامنة
Monochromatic light	ضوء ذو طول موجي واحد (مونوكروماتي)
Molar absorption coefficient	معامل الامتصاص المولاري
Mechanism	ميكانيكية
Minimum	منخفض ، النهاية الدنيا
Non–spontaneous reactions	تفاعلات غير تلقائية
Norrish Type I–reaction	تفاعل نورش من النوع I–
Nuclear motion	حركة نووية
Photochemistry	كيمياء ضوئية
Photochemical	كيميائي ضوئي
Photochemical reaction	تفاعل كيميائي ضوئي
Photochemical process	عملية كيميائية ضوئية
Primary process	عملية أولية
Potential Energy Curves	منحنيات الطاقة الكامنة
Parabola	قطع مكافئ
Primary photochemical step	العملية الكيميائية الضوئية الأولية
Photophysical process	عملية فيزيائية ضوئية
Phosphorescene	فسفرة
Pyrex glass	زجاج بايركس
Photocell	خلية ضوئية
Photo multiplier	أنبوب ضوئي مضاعف
Propagation step	خطوة الانتشار

Pre–image speck	بقعة ممهدة للصورة
Photosynthesis	التركيب الضوئي
Photon	فوتون
Quantum	فوتون ، كونتم
Quantum yield	منتوج كم
Quenching	اخماد
Quencher	مخمد
Quartz	زجاج الكوارتز
Restoring force	قوة الاسترجاع
Rotational level	مستوى دوران
Radiative process	عملية إشعاعية
Radiationless process	عملية غير إشعاعية
Reaction cell	خلية تفاعل
Radiometer	راديومتر
Rate law	قانون السرعة
Spontaneous reaction	تفاعل تلقائي
Selectivity	انتقائية
Secondary process	عملية ثانوية
Spin Multiplicity	تعددية البرم
Singlet state	حالة أحادية
Sensitization	تحسس
Sensitizer	محسس
Spin	برم

Steady state	حالة الاطراد أو الرتيبة
Spin angular momentum	العزم الزاوي للبرم
Stabilizer	عامل استقرارية
Sub–image	صورة جزئية
Transmitted light	ضوء خارج
Thermal reaction	تفاعل حراري
Triplet state	حالة ثلاثية
Thermostate	منظم حراري
Thermopile	ثرموبيل
Third body	جسم ثالث
Termination step	خطوة الانتهاء
Vibrational motion	حركة اهتزازية
Vibrational quantum number	عدد كم الاهتزاز
Vibrational frequency	تردد الاهتزاز
Vibrational level	مستوى اهتزاز
Vibrational Eigen function	الدوال الذاتية الاهتزازية
Vibrational transition	انتقال اهتزازي
Wave length	طول موجي
Wave number	عدد موجي
Zero–vibrational level	مستوى الاهتزاز صفر

* * *

الملاحــق

جـــــدول (1)

وحدات النظام الدولي (SI)

الكميـــــــة	اسم الوحـــــدة	الرمــــــــز
البعد	الكتلة	m
الكتلة	كيلوجرام	Kg
الزمن	ثانية	S
التيار الكهربائي	أمبير	A
درجة الحرارة	درجة كلفن	K
كمية المادة	مول	Mol
المساحة		m^2
الحجم	متر مكعب	m^3
الكثافة	كيلوجرام للمتر المكعب	$Kg\ m^{-3}$
السرعة	متر في الثانية	Ms^{-1}
السرعة الزاوية	راديان في الثانية	$rad\ s^{-1}$
التعجيل	متر لمربع الثانية	Ms^{-2}
القوة	نيوتن (N)	$N=Kg\ ms^{-2}=Jm^{-1}$
الضغط	نويتن للمتر المربع	Nm^{-2}

جـــــدول (2)
بعض الثوابت الفيزيائية

الكميـــــــــــة	الرمز	القيمة حسب وحدات
سرعة الضوء	C	$2.997 \times 10^{8}\ ms^{-1}$
شحنة الإلكترون	e	$1.60219 \times 10^{-19}\ C$
ثابت بلانك	h	$6.62620 \times 10^{-34}\ JS$
عدد أفوجادرو	N	$6.02217 \times 10^{23}\ mol^{-1}$
كتلة الإلكترون عند السكون	m	$9.10956 \times 10^{-31}\ kg$
كتلة البروتون عند السكون	m_p	$1.66053 \times 10^{-27}\ kg$
ثابت فاراداي	P	$9.64867 \times 10^{4}\ C\ mol^{-1}$
نصف قطر بوهر	a_o	$5.291772 \times 10^{-11}\ m$
ثابت الغاز	R	$8.3143\ JK^{-1}\ mol^{-1}$
ثابت بولتزمان	k	$1.3806 \times 10^{-23}\ J\ deg^{-1}$
الضغط الجوي	1 atm	$101.325\ Nm^{-2}$

* * *

جـــــدول (3)

قيـــم بعض الكميات الفيزيائية

الكميـــــة	الاســـــــــــم	الكمية المكافئة في وحدات النظام الدولى
الضغط	الجو (atm)	$101.325\ Nm^{-2}$
	تور (mm Hg)	$133.322\ Nm^{-2}$
الطاقة	بار	$10^{5}\ Nm^{-2}$
	أرج	$10^{-7}\ J$
	سعر (cal)	$4.1840\ J$
	إلكترون فولت (e V)	$0.16021 \times 10^{-18\ Z}$
القدرة	قوة الحصان (hp)	$745.700\ W$
اللزوجة	بواز (η)	$10^{-1}\ Kg\ m^{-1}\ s^{-1}$
عزم ثنائي القطب	ديباي	$3.338 \times 10^{-30}\ mC$

* * *

جـــــدول (4)

الكسور والمضاعفات المستعملة مع وحدات النظام الدولي

البادئـــــة	الرمز	القيمة
تيرا	T	10^{12}
جيجا	G	10^{9}
ميجا	M	10^{6}
كيلو	k	10^{7}
دسي	d	10^{-3}
سنتي	c	10^{-2}
ميلي	m	10^{-3}
مايكرو	µ	10^{-6}
نانو	n	10^{-9}
بيكو	p	10^{-12}

* * *

جـــــدول (5)

صفـــات بعـض الأحمـــاض والقواعـــد

الأحماض والقواعد	الصيغة	الوزن المكافئ	النسبة بالوزن	الكثافة	العيارية تقريبًا
حمض الخليك	CH_2COOH	60.05	99.5	1.05	17.5
حمض الهيدروكلوريك	HCl	36.47	35	1.18	11.0
حمض الفلوريك	HD	21.01	46	1.15	26.5
حمض النيتريك	HNO_2	63.02	70–71	1.42	16.0
حمض الأكساليك	$(COOH)_2 2H_2O$	63.03	–	–	–
حمض الكبريتيك	H_2SO_2	49.04	96	1.84	36
حمض البيروكلوريك	$HClO_4$	100.47	70	1.66	11.6
حمض الفوسفوريك	H_2PO_4	32.67	85	1.89	44
الأمونيا	NH_2	17.03	27	0.88	14.3
هيدروكسيد البوتاسيوم	KOH	56.11	–	–	–
هيدروكسيد الصوديوم	$NaOH$	40.01	–	–	–

* * *

جـــــدول (6)

الرقم الأيدروجيني للأحماض والقواعد عند تركيزات ثابتة

Regent	Approximate pH
Acids:	
Hydrochloric acid N	0.1
Hydrochloric acid 0.1 N	1.1
Hydrochloric acid 0.01 N	2.0
Sulphuric acid N	0.3
Sulphuric 0.1 acid N	1.2
Sulphuric 0.01 acid N	2.1
Orthophosphoric acid 0.1 N	1.5
Oxalic acid 0.1 N	1.6
Citric acid 0.1 N	2.2
Tartaric acid 0.1 N	2.2
Formic acid 0.1 N	2.3
Acetic acid N	2.4
Acetic 0.1 acid N	2.9
Acetic 0.01 acid N	3.4
Boric acid 0.1 N	5.2
Bases :	
Sodium (or potassium) hydroxide N	14.0
Sodium hydroxide 0.1 N	13.0
Sodium hydroxide 0.01 N	12.0
Sodium carbonate 0.1 N	11.6
Ammonium hydroxide N	11.6
Ammonium hydroxide 0.1 N	11.1
Ammonium hydroxide 0.01 N	10.6
Borax 0.1 N	9.2
Sodium bicarbonate 0.1 N	8.4

جــــــدول (7)

قيـــــم حاصـــل الإذابـــة لبعض المـــواد

Substance	Formula	Constant
Aluminum Hydroxide	$Al(OH)_4$	1.0×10^{-33}
Barium carbonate	$Ba\,CO_5$	8.1×10^{-9}
Barium chromate	$Ba\,CrO_4$	2.4×10^{-10}
Barium fluoride	BaF_2	1.73×10^{-6}
Barium iodate	$Ba(IO_2)_2\,2H_2O$	6.5×10^{-10}
Barium oxalate	$Ba\,C_2O_4.2H_2O$	1.2×10^{-7}
Barium sulphate	$Ba\,SO_4$	1.08×10^{-10}
Cadmium oxalate	$CdC_2O_4.3H_2O$	1.53×10^{-8}
Cadmium sulphide	CdS	7.8×10^{-27}
Calcium carbonate	$Ca\,CO_2$	8.7×10^{-9}
Calcium fluoride	$Ca\,F_2$	3.45×10^{-11}
Calcium hydroxide	$Ca(OH)_2$	5.8×10^{-6}
Calcium iodate	$Ca(IO_2)_2.6H_2O$	6.44×10^{-7}
Calcium oxalate	$Ca\,C_2O_4.\,H_2O$	2.57×10^{-9}
Calcium sulphate	$Ca\,SO_4$	3.24×10^{-4}
Cupric iodate	$Cu(IO_2)_2$	1.4×10^{-7}
Cupric sulphide	S	8.5×10^{-45}
Cuprous iodide	$Cu\,I$	5.06×10^{-12}
Cuprous sulphide	$Cu_2\,S$	2×10^{-47}
Cuprous thiocyanate	$Cu\,SCN$	1.6×10^{-11}

تابع جـــــدول (7)

قيـــــم حاصـــل الإذابـــة لبعض المـــواد

Substance	Formula	Constant
Ferric hydroxide	$Fe(OH)_2$	1.1×10^{-36}
Ferrous hydroxide	$Fe(OH)_2$	1.64×10^{-14}
Ferric sulphide	Fe_2S_3	4×10^{-17}
Lead bromide	$Pb Br_2$	4.6×10^{-6}
Lead carbonate	$Pb CO_3$	3.3×10^{-14}
Lead chloride	$Pb Cl_3$	1.7×10^{-5}
Lead shromate	$Pb CrO_4$	1.77×10^{-14}
Lead fluoride	$Pb F_2$	3.7×10^{-8}
Lead iodate	$Pb (IO_3)_2$	2.6×10^{-13}
Lead iodate	$Pb I_2$	8.3×10^{-9}
Lead sulphate	$Pb SO_4$	1.06×10^{-8}
Lead sulphate	$Pb S$	8.4×10^{-29}
Magnesium ammonium phosphate	$Mg NH_4PO_4.6H_2O$	2.5×10^{-15}
Magnesium carbonate	$Mg CO_8$	1.0×10^{-5}
Magnesium hydroxide	$Mg (OH)_2$	1.2×10^{-11}
Magnesium oxalate	$Mg C_2O_4$	8.57×10^{-5}
Mercuric sulphide	$Hg S$	3×10^{-53}
Mercurous bormide	$Hg_2 Br_2$	1.3×10^{-22}
Mercurous carbonate	$Hg_2 CO_3$	9×10^{-17}
Mercurous chloride	$Hg_2 Cl_2$	1.1×10^{-18}
Mercurous iodide	$Hg_2 I_2$	4×10^{-29}

تابع جـــــدول (7)

قيـــــم حاصـــل الإذابـــة لبعض المـــواد

Substance	Formula	Constant
Mercurous sulphide	$Hg_2 S$	1×10^{-45}
Nickel sulphide	$Ni S$	1.8×10^{-21}
Silver acetate	$Ag C_2H_3O_2$	4×10^{-5}
Silver bromate	$Ag Br O_8$	5.77×10^{-5}
Silver bromide	$Ag Br$	7.7×10^{-13}
Silver carbonate	$Ag_2 CO_3$	8.2×10^{-12}
Silver chlorite	$Ag Cl$	1.56×10^{-10}
Silver chromate	$Ag_2 CrO_4$	9×10^{-12}
Silver cyanide	$Ag [Ag (CN)_2]$	2.2×10^{-12}
Silver dichromate	$Ag_2 Cr_2O_2$	2×10^{-7}
Silver hydroxide	$Ag OH$	1.52×10^{-8}
Silver iodate	$Ag IO_3$	1.0×10^{-8}
Silver iodide	$Ag I$	1.5×10^{-16}
Silver sulphide	$Ag_2 S$	1.6×10^{-49}
Silver thiocyanate	$Ag SCN$	1.16×10^{-12}
Strontium carbonate	$Sr CO_2$	1.6×10^{-9}
Strontium fluoride	$Sr F_2$	2.8×10^{-9}
Strontium oxalate	$Sr C_2O_4.H_2O$	5.6×10^{-8}
Strontium sulphate	$Sr SO_4$	3.81×10^{-7}
Zinc hydroxide	$Zn (OH)_2$	1.8×10^{-14}
Zinc sulphide	$Zn S$	1.1×10^{-21}

جــــــدول (8)

ثابت التأين لبعض الأحماض والقواعد الضعيفة

Acid Base	Formula	Constant
Acetic	$HC_2H_3O_2$	1.75×10^{-5}
Benzoic	$HC_7H_5O_2$	6.3×10^{-5}
Boric	H_2BO_5	6.4×10^{-10} (K_1)
Carbonic	H_2CO_3	3.8×10^{-7} (K_1)
Carbonic	H_2CO_3	4.4×10^{-11} (K_2)
Formic	$HCHO_2$	1.77×10^{-4}
Hydrocyanic	HCN	7.2×10^{-10}
Hydrogen sulphide	H_2S	9.1×10^{-8} (K_1)
Hydrogen sulphide	H_2S	1.2×10^{-15} (K_2)
Hypochlorus	$HCIO$	3.7×10^{-8}
Iodic	HIO_3	2.0×10^{-1}
Nitrous	HNO_2	4×10^{-4}
Oxalic	$H_2C_2O_4$	6.5×10^{-2} (K_1)
Oxalic	$H_2C_2O_4$	6.1×10^{-5} (K_2)
Phosphoric	H_3PO_4	1.1×10^{-2} (K_1)
Phosphoric	H_3PO_4	7.5×10^{-8} (K_2)
Phosphoric	H_3PO_4	4.8×10^{-13} (K_5)
Sulphuric	H_2SO_4	2×10^{-2} (K_2)
Sulphurous	H_2SO_4	2.0×10^{-2} (K_1)
Sulphurous	H_2SO_4	5.0×10^{-6} (K_2)
Ammonium hydroxide	NH_3OH	1.8×10^{-5}
Aniline	$C_5H_5NH_2$	4.6×10^{-10}
Ethylamine	$C_5H_5NH_2$	5.6×10^{-4}
Methylamine	CH_3NH_2	5×10^{-4}
Urea	$CO(NH_2)_2$	1.5×10^{-14}

المراجــع

1- ***الكيمياء الفيزيائيــة***: ف – كيريبيــف – الجــزء الأول – دار ميــر للطباعة والنشر – 1980.

2- ***الكيمياء الفيزيائية***: ف – كيريبيف – الجــزء الثــاني – دار ميــر للطباعة والنشر – 1980.

3- ***الكيمياء الفيزيائية***: جوردن بارو – الدار الدولية للنشر والتوزيع عن دار ماكجروهيل 1990.

4- ***الكيمياء الفيزيائية الحركية***: د. محسن البيرماني وآخرون – جامعة بغداد 1984.

5- ***الكيمياء الفيزيائية***: أ.د. على عبد الحسين سعيد – جامعة البــصرة 1980.

6- ***أسس الكيمياء الفيزيائية***: أ.د. محمد مجدي واصــل – دار الفجــر للنشر والتوزيع 2004.

7- ***أساسيات الكيمياء العامة***: د. سمير المدني – النشر العلمي والمطابع – جامعة الملك سعود – 1993.

8- ***الكيمياء العامة***: فرين ريك، لونجو ترجمة على مروان وآخرون – منشورات مجمع اللغة العربية الأردني 1981.

9- ***الكيمياء العامة***: د. رياض حجازى – ديوان المطبوعات الجامعية – الجزائر 1998.

10- ***مبادئ الكيمياء العامة***: أ.د. محمد مجدى واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع 2004.

11- ***الكيمياء العامة***: د. عادل جرار وآخرون – دار الضياء للنشر 1992.

12- ***الكيمياء الكهربية***: أ.د. جلال محمد صالح – جامعة دمشق 1977.

13- ***الحرارة والديناميكا الحرارية***: مارك د. زيما نسكي – دار ماكجروهيل للنشر 1981.

14- ***أسس الكيمياء التحليلية***: أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع 2005.

15- ***الداناميك الكيميائي والكيمياء الضوئية***: أ.د. جلال محمد صالح – جامعة بغداد 1982.

16- ***أسس الكيمياء غير العضوية***: أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع 2006.

17- ***الأيونات في المحلول***: د. طارق عبد الكاظم – جامعة البصرة 1983.

18- *أسس الكيمياء الغروية*: أ.د. محمد مجدي واصل – مجموعة النيل العربية 2006.

19- *أمثلة وأسئلة في الكيمياء الفيزيائية*: أ.د. محمد مجدي واصل – مجموعة النيل العربية 2006.

20- *أسس الكيمياء الكهربية*: أ.د. محمد مجدي واصل – دار طيبة للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية 2006.

21- *الكيمياء العامة*: ن . غلينكا – دار مير للطباعة والنشر – الجزء الأول 1989.

22- *الكيمياء العامة*: ن . غلينكا – دار مير للطباعة والنشر – الجزء الثاني 1989.

23- *أمثلة وأسئلة في الكيمياء العامة*: أ.د. محمد مجدي واصل – دار المعرفة 2006.

24- *أمثلة وأسئلة في الكيمياء التحليلية*: أ.د. محمد مجدى واصل – دار المعرفة 2006.

25– J.G. Calvert and J.N. Pitts, Jr., "Photochemistry", John Wiley and Sons, Inc., New York, 2006.

26– N.J. Turro, "Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin, Inc., New York, 2005.

27– D.G. Neckers, "Mechanistic Organic Photochemistry", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1997.

28– H. Jaffe and M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley, New York, 1994.

29– J.N. Murrell, "The Theory of Electronic spectra of Organic Molecules", Methuen, London, 1993.

30– B. Balzani and V. Carassiti, "Photochemistry of Coordination Compounds", Academic Press, London, 1990.

31– R.O. Kan, "Organic Photochemistry", McGraw-Hill, New York, 2001.

32– W.J. Moore, "Physical Chemistry", 3rd ed., Prentice Hall. Inc., Englewood Cliffs, N.J., 2002.

33– S.H. Maron and J.B. Iando, "Fundamentals of physical chemistry", Macmillan Publishing Co. Inc., New York, 2004.

34– F. Daniel, and R.A. Alberty, "Physical Chemistry", 4th ed. John Wiley and Sons. Inc., New York, 1995.

35– G.M. Barrow, "Physical Chemistry", 3rd Ed., McGraw-Hill, Inc., 1993.

36– D.R. Arnold et al., "Photochemistry An Inroduction", Academic Press. Inc., New York,, 1994.

37– P. Borrell, "Photochemistry A primer", Edward Arnold, London, 1993.

38– R. Hill and C.P. Whittingham, "Photosyngethesis", Methuen and Co. Ltd., London, 1995.

39– S. Glasstone, "Textbook of Physical Chemistry", 2nd Ed. Macmillan and Co. Ltd., London, 1960.

40– M. Kasha, "Ultraviolet radiation effects" in M. Burton, J.S. Kirby-Smith and J.L. Magee, Comparative Effects of Radiation. New York: Willey, 1960.

41– G. Websr, "Polarization of the fluorescence of solution". Reference J, Ch.8. 2001 .

42– K. Dorr, "Polarized light in spectroscopy and photochemistry". Reference T. 2000

43– E.J. Bowen, "Photochemistry of aromatic hydrocarbons in solutions". Reference W, 1, 1993,

44– B. Stevens, "Kinetics of photoperoxidation in solution". Ace. Client. Res., 6. 1993

45– V. Balzani and V. Carasati, Photochemistry of Coordination Compounds. New York: Academic Press, 2000.

46– W.L. Waltzer and R.G. Sutherland, "The photochemistry of transition metal coordination compounds-a survey", Chem. Soc. Rev., 1, 1992.

47– P. Grutch and C. Kutal, "Mechanistic inorganic photochemistry Part II-application of intermolecular energy transfer", 1. Chem. Edu., 53, 1996.

48– M. Wrighter, "Photochemistry of metal carbonyls", Chem. Rev., 14, 2002.

49– R.E. Bozak, Photochemistry of the metallocenes". Reference W, 8, 2004 , 227.

50– J.C. Burr, "Advances in photochemistry of nucleic acid derivatives". Reference W, 6, 2003, 193.

51– K.H. Grellmann. A.R. Watkins and A. Weller, "The electron transfer mechanism of fluorescence quenching in polar solvents", J. Phys. Chem., 76, 2006, 469, 3132.

52– W.O. Dauben, L. Salem and N.J. Tutio, "A classification of photochemical reactions". Ace. Chem. Res., 8, 2001, 1.

53– J.R. McNesby and H. Okabe, "Vacuura ultraviolet photochemistry". Reference W, 3, 1999, 157.

54– G. Quinkert, "Thermally reversible photoisome-rization", Angew Chem. Int. Edit. 11, 1992, 1072.

55– C.M.O' Donnell and T.S. Spencer, "Some considerations of photochemical reactivity", J. Chem. Edu., 49, 2002, 822.

56– E.J. Bowen and J. Sahu, "The effect of temperature on fluorescence of solutions". Reference U, p.55.2003

57– C.H.J. Wells, introduction to Molecular Photochemistry. London: Chapman & Hall, 1992.

58– K.R.S. Becker, Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence, New York: Wiley, 1999.

59– Q.E.C. Lim, Molecular Luminescence. New York: W.A. Benjamin, 1999.

60– J.M. Fitzgerald (ed.). Analytical Photochemistry and Photochemical Analysis. New York: Marcel Kekker, 1991.

61– O.K. Radda and G.H. Dodd, "Luminescence in biochemistry". Reference L, Ch. 10.2001

62– E.I. Rabinowitch and Govindjee, Photosynthesis. New York: Wiley, 1998.

63– M. Calvin, "Photosynthesis as a resource for energy material", Ame. Scientist, 64, 1996, 270.

* * *

فهرس الموضوعات

* * *

تم بحمد الله وعونه

هذا الكتاب

إن التفاعلات الكيميائية الضوئية هي جميع التفاعلات التي تصل إليها الطاقة اللازمة لإجرائها أو إثارتها، فتدخل إلى وسط التفاعل على شكل اهتزازات كهربائية مغناطيسية كالضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية، أو نادرًا ما تستخدم الأشعة تحت الحمراء، وهذه التفاعلات يمكن أن تتحقق في الغازات أو السوائل أو الأجسام الصلبة على حد سواء.

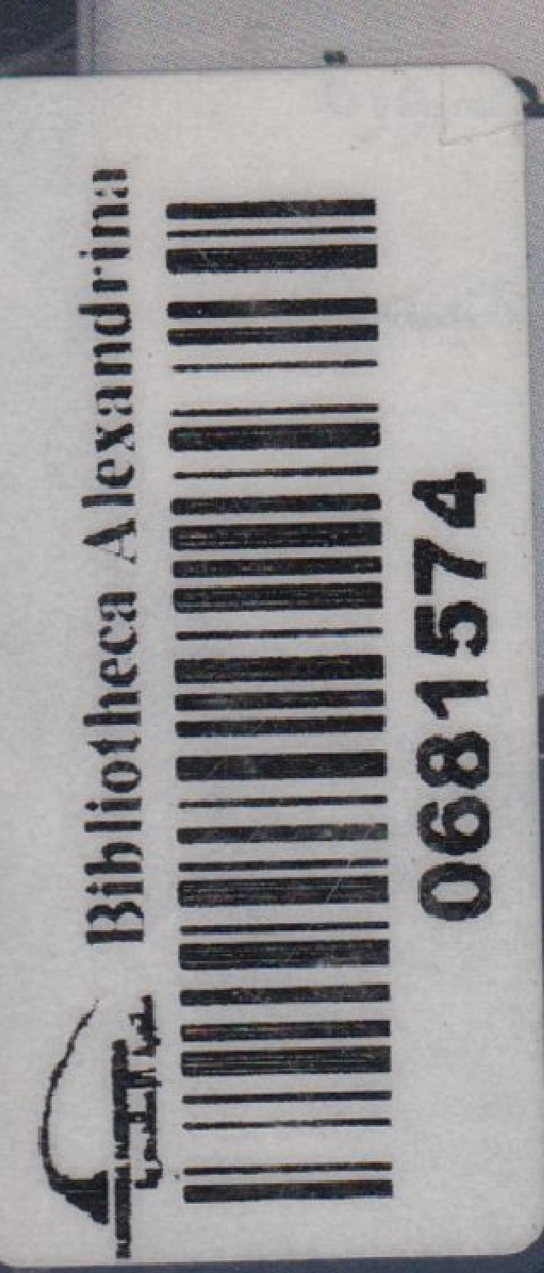
والتفاعلات الكيميائية الضوئية متنوعة جدًّا، كما أنها تختلف من حيث الطبيعة الكيميائية.

ومما لا شك فيه أن المكتبة العربية تفتقد إلى هذا الموضوع - وهو الكيمياء الضوئية - وهذا ما شجعنا على القيام بهذا العمل بغية سدِّ هذا العجز في المكتبة العربية.

ونتمنى أن نكون قد وفقنا في وضع هذا العلم بـ[illegible] مُرْضية، وأن ينتفع به الطلاب الدارسين له والباحثين [illegible]

والله ولي التوفيق.

الناشـ[illegible]




دار النشر للجامعات
ص.ب (١٣٠ محمد فريد) القاهرة ١١٥١٨
تليفون: ٢٦٣٤٧٩٧٦ - ٢٦٣٢١٧٥٣ تليفاكس: ٢٦٤٤٠٠٩٤
E-mail: darannshr@link.net